

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

<p>(51) International Patent Classification <sup>6</sup> : C01B 31/00, 31/02, D01F 9/12, 9/127, C23C 16/00, 16/26, 16/30, H01J 1/30, H01M 4/02</p>	<p>A1</p>	<p>(11) International Publication Number: <b>WO 99/65821</b> (43) International Publication Date: 23 December 1999 (23.12.99)</p>
<p>(21) International Application Number: PCT/US99/13648 (22) International Filing Date: 18 June 1999 (18.06.99) (30) Priority Data: 60/089,965 19 June 1998 (19.06.98) US 60/099,708 10 September 1998 (10.09.98) US (71) Applicant: THE RESEARCH FOUNDATION OF STATE UNIVERSITY OF NEW YORK [US/US]; Suite 200 UB Commons, Amherst, NY 14228-2567 (US). (72) Inventors: REN, Zhifeng; 56 Honeysuckle Way, East Amherst, NY 14051 (US). HUANG, Zhongping; 114 Kenville Road, Cheektowaga, NY 14228 (US). WANG, Jui, H.; 477 LeBrun Road, Amherst, NY 14226 (US). WANG, Dezhi; 1355 Millersport Highway #6, Williamsville, NY 14221 (US). (74) Agents: ARNOLD, Jeffery, B. et al.; Nixon, Hargrave, Devans &amp; Doyle LLP, Clinton Square, P.O. Box 1051, Rochester, NY 14603 (US).</p>		<p>(81) Designated States: CA, JP, KR, MX, European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Published <i>With international search report. Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.</i></p>
<p>(54) Title: FREE-STANDING AND ALIGNED CARBON NANOTUBES AND SYNTHESIS THEREOF</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>One or more highly-oriented, multi-walled carbon nanotubes are grown on an outer surface of a substrate initially disposed with a catalyst film or catalyst nano-dot by plasma enhanced hot filament chemical vapor deposition of a carbon source gas and a catalyst gas at temperatures between 300 °C and 3000 °C. The carbon nanotubes range from 4 to 500 nm in diameter and 0.1 to 50 μm in length depending on growth conditions. Carbon nanotube density can exceed to 10<sup>4</sup> nanotubes/mm<sup>2</sup>. Acetylene is used as the carbon source gas, and ammonia is used as the catalyst gas. Plasma intensity, carbon source gas to catalyst gas ratio and their flow rates, catalyst film thickness, and temperature of chemical vapor deposition affect the lengths, diameters, density, and uniformity of the carbon nanotubes. The carbon nanotubes of the present invention are useful in electrochemical applications as well as in electron emission, structural composite, material storage, and microelectrode applications.</p> <div data-bbox="852 1197 1356 1543"></div> <div data-bbox="852 1564 1356 1911"></div>		

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-518280

(P2002-518280A)

(43) 公表日 平成14年6月25日 (2002. 6. 25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F 4 G 0 4 6
C 2 3 C 16/26		C 2 3 C 16/26	4 K 0 3 0
H 0 1 J 1/304		H 0 1 J 9/02	B 5 C 0 3 0
9/02		29/04	5 C 0 3 1
29/04		31/12	C 5 C 0 3 6
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 68 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-554654 (P2000-554654)  
(86) (22) 出願日 平成11年6月18日 (1999. 6. 18)  
(85) 翻訳文提出日 平成12年12月19日 (2000. 12. 19)  
(86) 国際出願番号 PCT/US 99/13648  
(87) 国際公開番号 WO 99/65821  
(87) 国際公開日 平成11年12月23日 (1999. 12. 23)  
(31) 優先権主張番号 60/089, 965  
(32) 優先日 平成10年6月19日 (1998. 6. 19)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)  
(31) 優先権主張番号 60/099, 708  
(32) 優先日 平成10年9月10日 (1998. 9. 10)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)

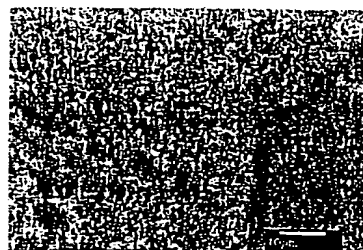
(71) 出願人 ザ・リサーチ・ファウンデーション・オブ・ステイト・ユニバーシティ・オブ・ニューヨーク  
THE RESEARCH FOUNDATION OF STATE UNIVERSITY OF NEW YORK  
アメリカ合衆国14228-2567 ニューヨーク州アムハースト、スウィート200、ユニバー・コモンズ  
(74) 代理人 弁理士 清水 初志 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 整列した自立炭素ナノチューブおよびその合成

(57) 【要約】

300℃から3000℃の温度での炭素発生源ガスおよび触媒ガスのプラズマ強化高温フィラメント化学蒸着により、最初に触媒膜または触媒ナノドットと共に配設された基板の外面上で、高度に配向した1つまたは複数の多重壁炭素ナノチューブを成長させる。炭素ナノチューブは、成長条件に応じて、直径が4nmから500nmまで、長さが0.1μmから50μmまでの範囲である。炭素ナノチューブの密度は10<sup>4</sup>個/mm<sup>2</sup>を超えることができる。炭素発生源ガスとしてアセチレンが使用され、触媒ガスとしてアンモニアが使用される。プラズマ強度、炭素発生源ガスと触媒ガスの比およびこれらのガスの流量、触媒膜の厚さ、および化学蒸着の温度は、炭素ナノチューブの長さ、直径、密度、および一様性に影響を与える。本発明の炭素ナノチューブは、電気化学応用分野と、電子放出応用分野、構造複合物応用分野、材料貯蔵応用分野、および超小形電極応用分野で有用である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板<sup>1</sup>平方ミリメートル当たり $10^4$ 個を超える密度で基板に付着させられた、実質的に整列した複数の炭素ナノチューブを備えるプロダクト。

【請求項2】 炭素ナノチューブが、基板から外側に且つ基板に対して実質的に垂直に延びる、請求項<sup>1</sup>記載のプロダクト。

【請求項3】 炭素ナノチューブが、基板から外側に且つ基板に対して非垂直な角度に延びる、請求項<sup>1</sup>記載のプロダクト。

【請求項4】 炭素ナノチューブが基板に実質的に平行に延びる、請求項<sup>1</sup>記載のプロダクト。

【請求項5】 ナノチューブの直径が4ナノメートルから500ナノメートルである、請求項<sup>1</sup>記載のプロダクト。

【請求項6】 ナノチューブの直径が少なくとも50ナノメートルである、請求項<sup>1</sup>記載のプロダクト。

【請求項7】 基板のひずみ点または融点が最高で3000℃である、請求項<sup>1</sup>記載のプロダクト。

【請求項8】 基板のひずみ点または融点が少なくとも約300℃である、請求項<sup>1</sup>記載のプロダクト。

【請求項9】 基板が、ガラス、シリカ、石英、シリコン、鉄、コバルト、ニッケル、鉄もしくはコバルトもしくはニッケルの合金、白金、セラミック、またはそれらの組合せを含む、請求項<sup>1</sup>記載のプロダクト。

【請求項10】 基板がガラス・プレートである、請求項<sup>9</sup>記載のプロダクト。

【請求項11】 基板がシリコン・ウェハである、請求項<sup>9</sup>記載のプロダクト。

【請求項12】 実質的にすべての炭素ナノチューブが、金属または金属合金を含む基板から遠位にキャップを有する、請求項<sup>1</sup>記載のプロダクト。

【請求項13】 キャップが、鉄、コバルト、ニッケル、または鉄、コバルト、もしくはニッケルの合金である、請求項<sup>12</sup>記載のプロダクト。

【請求項14】 キャップがニッケルである、請求項<sup>13</sup>記載のプロダクト。

【請求項15】 炭素ナノチューブ内に充填物をさらに備える、請求項1記載のプロダクト。

【請求項16】 実質的にすべての炭素ナノチューブが開放端を有する、請求項1記載のプロダクト。

【請求項17】 炭素ナノチューブ内に充填物をさらに備える、請求項16記載のプロダクト。

【請求項18】 充填物が水素、リチウム・イオン、ビスマス、テルル化鉛、または三テルル化ビスマスである、請求項17記載のプロダクト。

【請求項19】 充填物が薬剤である、請求項17記載のプロダクト。

【請求項20】 充填物が炭素ナノチューブ内に密閉される、請求項17記載のプロダクト。

【請求項21】 基板1平方ミリメートル当たり $10^2$ 個以下の密度で基板に付着させられた、実質的に整列した複数の炭素ナノチューブを備えるプロダクト。

【請求項22】 炭素ナノチューブが、基板から外側に且つ基板に対して実質的に垂直に延びる、請求項21記載のプロダクト。

【請求項23】 炭素ナノチューブが、基板から外側に且つ基板に対して非垂直な角度に延びる、請求項21記載のプロダクト。

【請求項24】 炭素ナノチューブが基板に実質的に平行に延びる、請求項21記載のプロダクト。

【請求項25】 ナノチューブの直径が4ナノメートルから500ナノメートルである、請求項21記載のプロダクト。

【請求項26】 ナノチューブの直径が少なくとも約50ナノメートルである、請求項21記載のプロダクト。

【請求項27】 基板のひずみ点または融点が最高で3000℃である、請求項21記載のプロダクト。

【請求項28】 基板のひずみ点または融点が少なくとも約300℃である、請求項21記載のプロダクト。

【請求項29】 基板が、ガラス、シリカ、石英、シリコン、鉄、コバルト、ニッケル、鉄もしくはコバルトもしくはニッケルの合金、白金、セラミック、

またはそれらの組合せを含む、請求項21記載のプロダクト。

【請求項30】 基板がガラス・プレートである、請求項29記載のプロダクト。

【請求項31】 基板がシリコン・ウェハである、請求項29記載のプロダクト。

【請求項32】 炭素ナノチューブ内に充填物をさらに備える、請求項21記載のプロダクト。

【請求項33】 実質的にすべての炭素ナノチューブが開放端を有する、請求項21記載のプロダクト。

【請求項34】 炭素ナノチューブ内に充填物をさらに備える、請求項33記載のプロダクト。

【請求項35】 充填物が水素、リチウム・イオン、ビスマス、テルル化鉛、三テルル化ビスマス、または薬剤である、請求項34記載のプロダクト。

【請求項36】 充填物が炭素ナノチューブ内に密閉される、請求項34記載のプロダクト。

【請求項37】 ひずみ点温度または融点が約300℃から700℃であり、かつ1つまたは複数の炭素ナノチューブを有する基板を備えるプロダクト。

【請求項38】 外面と、外面から始まり外側に延びる実質的に整列した複数の炭素ナノチューブとを有する基板を備えるプロダクト。

【請求項39】 外面と、外面から始まり延びる一つまたは複数の自立炭素ナノチューブとを有する基板を備えるプロダクト。

【請求項40】 以下の段階を含む、基板上に1つまたは複数の炭素ナノチューブを有するプロダクトを形成する方法：

炭素発生源ガスおよび触媒ガスを含む減圧環境に基板を導入する段階、および基板上に1つまたは複数の炭素ナノチューブを形成し成長させるうえで有効な条件の下で基板をプラズマにさらす段階。

【請求項41】 減圧環境の圧力が約0.1Torrから約100Torrである、請求項40記載の方法。

【請求項42】 減圧環境の圧力が約1Torrから約20Torrである、請求項41

記載の方法。

【請求項43】 プロダクトのひずみ点または融点が300℃から3000℃である、請求項40記載の方法。

【請求項44】 基板が、ガラス、シリカ、石英、メソポラス(mesoporous)・シリコン、シリコン、鉄、コバルト、ニッケル、鉄もしくはコバルトもしくはニッケルの合金、白金、セラミック、またはそれらの組合せを含む、請求項40記載の方法。

【請求項45】 基板がガラス・プレートである、請求項44記載の方法。

【請求項46】 基板がシリコン・ウェハである、請求項44記載の方法。

【請求項47】 炭素発生源ガスが、最大で6つの炭素原子を有する、飽和または不飽和状態の直鎖状、分枝状、または環状の炭素および水素化合物である、請求項40記載の方法。

【請求項48】 炭素発生源ガスがアセチレン、エチレン、またはベンゼンである、請求項47記載の方法。

【請求項49】 触媒ガスがアンモニアまたは窒素である、請求項40記載の方法。

【請求項50】 炭素発生源ガスと触媒ガスの体積比が約1:2から約1:10の範囲である、請求項40記載の方法。

【請求項51】 基板が700℃よりも低い温度でプラズマにさらされる、請求項40記載の方法。

【請求項52】 基板が約300℃よりも高い温度でプラズマにさらされる、請求項40記載の方法。

【請求項53】 基板が300℃から3000℃の温度でプラズマにさらされる、請求項40記載の方法。

【請求項54】 炭素発生源ガスおよび触媒ガスを含む減圧環境に基板を導入する前に、無線周波数マグネトロン・スパッタリングによって基板上に触媒膜を配設することをさらに含む、請求項40記載の方法。

【請求項55】 基板上に触媒膜が配設されている、請求項40記載の方法。

【請求項56】 膜の厚さが少なくとも約15ナノメートルである、請求項55

記載の方法。

【請求項57】 膜がニッケル、鉄、コバルト、またはニッケル、鉄、もしくはコバルトの合金である、請求項55記載の方法。

【請求項58】 膜がニッケルである、請求項57記載の方法。

【請求項59】 炭素ナノチューブの直径を膜厚に正比例するように変化させることをさらに含む、請求項55記載の方法。

【請求項60】 炭素発生源ガスおよび触媒ガスを含む減圧環境に基板を導入する前に、電子ビーム蒸着、熱蒸着、またはマグネトロン・スパッタリングによって基板上に触媒ナノドットを配設することをさらに含む、請求項40記載の方法。

【請求項61】 各ナノドットが1つの炭素ナノチューブを形成する、請求項60記載の方法。

【請求項62】 基板上に少なくとも1つの触媒ナノドットが配設されている、請求項40記載の方法。

【請求項63】 各ナノドットが1つの炭素ナノチューブを形成する、請求項62記載の方法。

【請求項64】 少なくとも1つのナノドットが、ニッケル、鉄、コバルト、またはニッケル、鉄、もしくはコバルトの合金である、請求項62記載の方法。

【請求項65】 少なくとも1つのナノドットがニッケルを含む、請求項64記載の方法。

【請求項66】 炭素ナノチューブの直径をプラズマ強度に反比例するように変化させることをさらに含む、請求項40記載の方法。

【請求項67】 炭素ナノチューブの長さをプラズマ強度に正比例するように変化させることをさらに含む、請求項40記載の方法。

【請求項68】 1つまたは複数の炭素ナノチューブがキャップを有し、該方法が、

1つまたは複数の炭素ナノチューブからキャップを除去し、1つまたは複数の炭素ナノチューブ上に開放端を形成することをさらに含む、請求項40記載の方法。

【請求項69】 キャップが $\text{HNO}_3$ 溶液エッチングによって除去される、請求



項68記載の方法。

【請求項70】 キャップがアルゴン・イオン・スパッタリングによって除去される、請求項68記載の方法。

【請求項71】 キャップの除去の後で1つまたは複数の炭素ナノチューブに充填物を添加することをさらに含む、請求項68記載の方法。

【請求項72】 充填物の添加の後で1つまたは複数の炭素ナノチューブの開放端を密閉し、1つまたは複数の炭素ナノチューブ内に充填物を貯蔵することをさらに含む、請求項71記載の方法。

【請求項73】 1つまたは複数の炭素ナノチューブの開放端が、1つまたは複数の炭素ナノチューブ上への金属の電気化学蒸着またはマグネトロン・スパッタリングによって密閉される、請求項72記載の方法。

【請求項74】 1つまたは複数の炭素ナノチューブが閉鎖端を有し、該方法が、

閉鎖端を除去するうえで有効な条件の下で1つまたは複数の炭素ナノチューブを酸素にさらすことをさらに含む、請求項40記載の方法。

【請求項75】 1つまたは複数の炭素ナノチューブに充填物を添加することをさらに含む、請求項74記載の方法。

【請求項76】 充填物の添加の後で1つまたは複数の炭素ナノチューブを密閉し、1つまたは複数の炭素ナノチューブ内に充填物を貯蔵することをさらに含む、請求項74記載の方法。

【請求項77】 1つまたは複数の炭素ナノチューブが、1つまたは複数の炭素ナノチューブ上への金属の電気化学蒸着またはマグネトロン・スパッタリングによって密閉される、請求項76記載の方法。

【請求項78】 電界放出アレイが位置決めされたベースプレートと、アレイから放出された電子が蛍光体コーティングに当たるように該ベースプレートから間隔を置いて配置された、蛍光体をコーティングされたプレートとを有する電界放出ディスプレイであって、該ベースプレートが、基板と、(1) 基板1平方ミリメートル当たり $10^4$ 個を超える密度を有する実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、(2) 基板1平方ミリ

メートル当たり $10^2$ 個以下の密度を有する実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、(3) 基板のひずみ点温度または融点が約 $300^{\circ}\text{C}$ から $700^{\circ}\text{C}$ である1つまたは複数の炭素ナノチューブ、(4) 基板の外面から始まり外側に延びる実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、または(5) 基板の外面から始まり外側に延びる1つまたは複数の自立炭素ナノチューブのいずれかとを備える、電界放出ディスプレイ。

【請求項79】 以下のものを有する電子エミッタ：

電子発生源、および

少なくとも1つの炭素ナノチューブから電子を放出するように電子発生源に動作可能に接続された少なくとも1つの炭素ナノチューブを有するプロダクトであって、基板と、(1) 基板1平方ミリメートル当たり $10^4$ 個を超える密度を有する実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、(2) 基板1平方ミリメートル当たり $10^2$ 個以下の密度を有する実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、(3) プロダクトのひずみ点温度または融点が約 $300^{\circ}\text{C}$ から $700^{\circ}\text{C}$ である1つまたは複数の炭素ナノチューブ、(4) 基板の外面から始まり外側に延びる実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、または(5) 基板の外面から始まり外側に延びる1つまたは複数の自立炭素ナノチューブのいずれかとを備えるプロダクト。

【請求項80】 試料を受容することのできる真空チャンバ；

電子を生成する電子発生源；

電子を放出し、真空チャンバ内に動作可能に配設された試料の方へ向け、該試料を走査するプローブ；

プローブによる走査の結果として試料から発せられる放射を収集して出力信号を生成するために真空チャンバ内に動作可能に位置決めされた検出器；および

試料の、プローブによって走査された領域の画像を表示するために検出器に動作可能に接続された表示画面、を有する走査電子顕微鏡であって、

該プローブが、基板と、(1) 基板1平方ミリメートル当たり $10^4$ 個を超える密度を有する実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、(2) 基板1平方ミリメートル当たり $10^2$ 個以下の密度を有する実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、(3) 基板のひずみ点温度または融点が約 $300^{\circ}\text{C}$ から $700^{\circ}\text{C}$ である1つまたは複数

の炭素ナノチューブ、(4) 基板の外面から始まり外側に延びる実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、または(5) 基板の外面から始まり外側に延びる1つまたは複数の自立炭素ナノチューブのいずれかとを備える、走査電子顕微鏡。

【請求項81】 アノード；

カソード；

アノードとカソードとの間に配設された絶縁体；および  
電解液を有する電池であって、

アノードとカソードのうちの少なくとも一方は、基板と、(1) 基板1平方ミリメートル当たり $10^4$ 個を超える密度を有する実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、(2) 基板1平方ミリメートル当たり $10^2$ 個以下の密度を有する実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、(3) 基板のひずみ点温度または融点が約300℃から700℃である1つまたは複数の炭素ナノチューブ、(4) 基板の外面から始まり外側に延びる実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、または(5) 基板の外面から始まり外側に延びる1つまたは複数の自立炭素ナノチューブのいずれかとを有するプロダクトを備える、電池。

【請求項82】 以下のものを有する燃料電池：

ハウジング；

アノード側を形成するようにハウジング内に位置決めされたガス拡散アノード；

カソード側を形成するようにハウジング内に位置決めされたガス拡散カソード；

アノードとカソードとの間にそれらに電気接触するように位置決めされた、電解液を含浸されたマトリックスまたはイオン交換膜；

アノードをカソードに電氣的にかつ動作可能に接続する外部回路；および

基板と、(1) 基板1平方ミリメートル当たり $10^4$ 個を超える密度を有する実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、(2) 基板1平方ミリメートル当たり $10^2$ 個以下の密度を有する実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、(3) 基板のひずみ点温度または融点が約300℃から700℃である1つまたは複数の炭素ナノチューブ、(4) 基板の外面から始まり外側に延びる実質的に整列した複数の炭素

ナノチューブ、または (5) 基板の外面から始まり外側に延びる1つまたは複数の自立炭素ナノチューブのいずれかであって、実質的にすべての炭素ナノチューブが少なくとも1つの拡散経路を有する炭素ナノチューブとを含有するプロダクトを備える、アノード側に動作可能に接続された密閉水素貯蔵ユニット；および炭素ナノチューブ内に配設された水素ガス。

【請求項83】 以下のものを有する複合物：

基板と、(1) 基板1平方ミリメートル当たり $10^4$ 個を超える密度を有する実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、(2) 基板1平方ミリメートル当たり $10^2$ 個以下の密度を有する実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、(3) 基板のひずみ点温度または融点が約300℃から700℃である1つまたは複数の炭素ナノチューブ、(4) 基板の外面から始まり外側に延びる実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、または(5) 基板の外面から始まり外側に延びる1つまたは複数の自立炭素ナノチューブのいずれかとを備えるプロダクト、および

金属、セラミック、ガラス、ポリマー、黒鉛、およびそれらの混合物から成る群より選択される、プロダクトと混合される異なる材料。

【請求項84】 以下のものを有する高温超伝導体：

基板と、(1) 基板1平方ミリメートル当たり $10^4$ 個を超える密度を有する実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、(2) 基板1平方ミリメートル当たり $10^2$ 個以下の密度を有する実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、(3) 基板のひずみ点温度または融点が約300℃から700℃である1つまたは複数の炭素ナノチューブ、(4) 基板の外面から始まり外側に延びる実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、または(5) 基板の外面から始まり外側に延びる1つまたは複数の自立炭素ナノチューブのいずれかとを有するプロダクト、

プロダクトと混合される高温酸化銅超伝導体、および

プロダクトと高温酸化銅超伝導体との混合物に電気的に接続されており、電気回路に係合することのできる、間隔を置いて配置された少なくとも2つの端子。

【請求項85】 基板と、(1) 基板1平方ミリメートル当たり $10^4$ 個を超える密度を有する実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、(2) 基板1平方ミリメートル当たり $10^2$ 個以下の密度を有する実質的に整列した複数の炭素ナノチュ

ープ、(3) 基板のひずみ点温度または融点が約300℃から700℃である1つまたは複数の炭素ナノチューブ、(4) 基板の外面から始まり外側に延びる実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、または(5) 基板の外面から始まり外側に延びる1つまたは複数の自立炭素ナノチューブのいずれかとを有するプロダクト、および

ポリマー、黒鉛、またはそれらの組合せである、プロダクトと混合される異なる材料を有する電磁干渉(EMI)シールドであって、

電磁放射源または電子構成要素のいずれかに対して動作可能に位置決めされている電磁干渉シールド。

【請求項86】 以下のものを有する超小形電極：

基板と、(1) 基板1平方ミリメートル当たり $10^4$ 個を超える密度を有する実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、(2) 基板1平方ミリメートル当たり $10^2$ 個以下の密度を有する実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、(3) 基板のひずみ点温度または融点が約300℃から700℃である1つまたは複数の炭素ナノチューブ、(4) 基板の外面から始まり外側に延びる実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、または(5) 基板の外面から始まり外側に延びる1つまたは複数の自立炭素ナノチューブのいずれかであって、少なくとも1つの炭素ナノチューブが電気回路に動作可能にかつ電氣的に接続することができる炭素ナノチューブとを有するプロダクト、および

プロダクトの少なくとも1つの炭素ナノチューブに動作可能に接続された少なくとも1つの導電マイクロファイバ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本出願は、1998年6月19日に出願された米国仮特許出願第60/089965号および1998年9月10日に出願された米国仮特許出願第60/099708号の利益を請求するものである。

## 【0002】

本発明は、米国陸軍研究所 (U.S. Army Research Office) の支援を通じて得られたものである。連邦政府は、本発明のある権利を保持することができる。

## 【0003】

発明の分野

本発明は、1つまたは複数の炭素ナノチューブを有する基板を含むプロダクト、このプロダクトを製造する方法、およびこのプロダクトを使用する装置に関する。

## 【0004】

発明の背景

炭素ナノチューブが始めて認められてから、十分に黒鉛化されたナノチューブの産出、その直径および壁厚（単一または複数）、成長メカニズム、整列、電子放出特性、ナノデバイス、理論上の予測、および潜在的な用途に関する研究が多数の論文において報告されている。将来、従来型の超小形電子機器と統合し、かつ新規のデバイスを開発するために、炭素ナノチューブを選択的に位置決めし成長させる必要がある。しかし、ナノチューブの制御された配置については限られた進展しか報告されていない。炭素ナノチューブの整列は、冷陰極フラット・パネル・ディスプレイ、充電可能電池、真空超小形電子機器など、基本研究と応用の両方を可能にするうえで特に重要である。

## 【0005】

具体的には、垂直方向の整列は、走査プローブ顕微鏡や電界放出フラット・パネル・ディスプレイなどの応用例に関して技術的に重要であるため、重要な目標とされている。これらの応用分野向けにナノチューブを処理する試みは、ポリマー樹脂ナノチューブ複合物の切断や、セラミック・フィルタによるナノチューブ

・エタノール・サスペンションの延伸など成長後方法によってなされている。これらの技法は困難であり、多大な労力を必要とするので、多孔性アルミナ膜のナノポアやレーザ・エッチングされたナノトラクトなどの技法を使用してナノチューブを成長中にインサイチューで整列させることが試みられている。

#### 【0006】

Liら著「Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes」(Science, 274: 1701-1703 (1996)) (「Li」)によって報告されるまで、炭素ナノチューブを広い領域にわたって整列させることはほとんど成功していなかった。Liは、700℃を超える温度での窒素ガス中でのアセチレン・ガスの熱分解を介した、鉄ナノ粒子を含むメソポラスシリカ上での整列した炭素ナノチューブの成長を論じている。この方法では、基板は、硝酸鉄水溶液中のテトラエトキシシラン加水分解によるゾルゲル・プロセスによって作製される。ゲルは次いで、450℃、 $10^{-2}$ Torrで10時間にわたって焼かれる。酸化鉄ナノ粒子が孔に埋め込まれた、比較的一様な孔を有するシリカ網状組織が得られる。酸化鉄ナノ粒子は次いで、550℃、180Torrで、9% $H_2/N_2$ を流すことによって( $110cm^3/分$ )5時間にわたって還元され、鉄ナノ粒子が得られる。その後、窒素中に9%のアセチレンを含む混合物から成るガス環境において700℃でナノチューブが成長させられる。整列したナノチューブの成長は、孔の軸方向に沿って起こる。垂直な孔から成長したナノチューブのみが整列する。表面上の鉄粒子および分散され傾斜した孔中の鉄粒子から成長したナノチューブは、不規則であり無方向性である。この方法では、ナノチューブの整列は、垂直方向に整列した孔に制限される。さらに、整列した炭素ナノチューブの密度および直径はそれぞれ、鉄ナノ粒子の量および粒径ならびに孔の直径に正比例するように制限される。

#### 【0007】

Liで開示されたように、アセチレンを分解し、炭素ナノチューブの成長を誘発するには少なくとも700℃の温度が必要である。残念なことに、この高温要件によって基板の選択が制限される。例えば、ガラス基板は、ひずみ点温度が低いのでこの方法で使用するのには適していない。コーニング社(Corning Incorporated、ニューヨーク州コーニング)によって製造されたガラスは、知られている

うちで最高のフラット・パネル・ディスプレイガラス変形温度またはひずみ点温度666℃を有する。通常、市販のフラット・ディスプレイ・ガラスのひずみ点温度は500℃から590℃である。700℃では、ガラス基板は変形し、整列した炭素ナノチューブの成長を阻害する。したがって、この方法と共に使用できる基板の融点またはひずみ点温度は700℃よりも高くなければならない。

【0008】

Terronesら著「Controlled Production of Aligned-Nanotube Bundles」(Nature.388:52ページから55ページ(1997年)) (「Terrones」) は、高温条件の下で、基板上に整列したナノチューブ・バンドルの成長をレーザによって誘発する方法を開示している。レーザ・アブレーションによってシリカ・プレート上にコバルトの薄膜が蒸着され、その後、単一レーザ・パルスを用いてエッチングされ、直線状のナノトラックが形成される。次いで、アルゴン・ガスが存在する2段階オープン内のシリカ・プレート上に2-アミノ-4, 6-ジクロロ-5-トリアジンが配設される。第1のオープンが1000℃に加熱され、次いで室温に放冷される。第2のオープンは950℃に加熱され維持される。炭素ナノチューブは、腐食したナノトラックの縁部に沿って成長するが、成長は基板底面上で非垂直方向にのみ起こる。炭素ナノチューブは、同様に準備された基板頂面上では成長せず、このことは、この方法によるナノチューブの成長が重力に依存することを示している。この場合も、前述の理由で、この方法に関する基板の選択は、ひずみ点温度または融点が1000℃を超える基板に制限される。さらに、ナノチューブ密度は、基板表面にエッチングされるナノトラックの数に直接制限される。

【0009】

したがって、700℃よりも低い温度で垂直方向またはその他の方向に整列した炭素ナノチューブを形成する方法が必要である。同様に、基板表面上に垂直方向に整列した炭素ナノチューブを有する基板が必要である。さらに、個々の自立炭素ナノチューブと、1つまたは複数の個々の自立炭素ナノチューブが基板表面上に配設された基板とを形成する方法が必要である。本発明は、従来技術におけるこれらの欠点を解消することに関する。

【0010】



### 発明の概要

本発明は、基板と、(1) 基板1平方ミリメートル当たり $10^4$ 個を超える密度を有する実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、(2) 基板1平方ミリメートル当たり $10^2$ 個以下の密度を有する実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、(3) 基板のひずみ点温度または融点が約300℃から700℃である1つまたは複数の炭素ナノチューブ、(4) 基板外面から始まり外側に延びる実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、または(5) 基板外面から始まり、かつ外側に延びる1つまたは複数の自立炭素ナノチューブのいずれかとを有するプロダクトに関する。

#### 【0011】

炭素ナノチューブは、触媒ガスが存在し、温度が300℃から3000℃の低温であり、炭素発生源ガスと触媒ガスの体積比が1:2から1:10である減圧環境で、炭素発生源ガスのプラズマ強化高温フィラメント化学蒸着によって合成される。直径が4nmから500nmの十分に整列した炭素ナノチューブの大きな配列の成長は、金属触媒薄膜で覆われた基板上で起こる。自立炭素ナノチューブは、基板上に配設された金属触媒ナノドット上で成長する。

#### 【0012】

本発明は、700℃よりも低い温度で垂直方向またはその他の方向に整列した炭素ナノチューブを形成する方法を提供する。さらに、この方法に従って作られたプロダクトにより、基板表面上で垂直方向に整列した炭素ナノチューブを有する基板が実現される。さらに、本発明の方法に従って作られたプロダクトは、個々の自立炭素ナノチューブを有する基板を含む。さらに、本発明の方法に従って製造されたプロダクトは、基板表面上に配設された1つまたは複数の個々の自立炭素ナノチューブを有する基板を含む。本発明のプロダクトは、電気化学応用分野と、電界放出応用分野、構造複合物応用分野、材料貯蔵応用分野、および超小形電極応用分野で有用である。

#### 【0013】

### 発明の詳細な説明

本発明は、基板と、基板の表面から始まる1つまたは複数の中空コア炭素ナノチューブとを含むプロダクトに関する。このプロダクトが複数の炭素ナノチューブ

ブを有するとき、炭素ナノチューブは、十分に整列し、基板表面上に位置するか、または基板表面から垂直方向もしくは非垂直方向のいずれかに延びることができる。本発明のプロダクトの態様は、基板と、(1) 基板1平方ミリメートル当たり $10^4$ 個を超える密度を有する実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、(2) 基板1平方ミリメートル当たり $10^2$ 個以下の密度を有する実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、(3) 基板のひずみ点温度または融点が約300℃から700℃である1つまたは複数の炭素ナノチューブ、(4) 基板外面から始まり、かつ外側に延びる実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、または(5) 基板外面から始まり、かつ外側に延びる1つまたは複数の自立炭素ナノチューブのいずれかとを含む。

#### 【0014】

図1から図19に示すように、本発明の炭素ナノチューブは実質的に同心の細管である。ナノチューブは直径が4nmから500nmの範囲であり、長さが最大で50 $\mu$ mである。好ましくは、20 $\mu$ mよりも長い炭素ナノチューブは、整列を維持するために少なくとも50nmの直径を有する。成長条件に応じて、炭素ナノチューブは、鋭いテーパされた炭素先端を有する自立ナノチューブ・オベリスク、または基板の遠位に位置するキャップを有する十分に整列したナノチューブの大きなアレイのいずれかであり得る。炭素ナノチューブの大きなアレイは、ナノチューブの密度が基板1平方ミリメートル当たり $10^6$ 個から $10^8$ 個である。キャップは、鉄、コバルト、ニッケルの合金、または鉄、コバルト、もしくはニッケルの合金の触媒金属材料または金属合金材料を含む。触媒材料およびその役割について以下でさらに論じる。本発明の態様では、先端およびキャップが除去され、開放端炭素ナノチューブが露出される。

#### 【0015】

本発明と共に広範囲の導電基板または非導電基板を使用できることが考えられる。例えば、適した基板には、ガラス、シリカ、石英、シリコン、白金、鉄、ニッケル、鉄またはコバルトまたはニッケルの合金、セラミック、またはこれらの組合せが含まれる。基板の最も重要な特性が、基板のひずみ点温度および/または融点が炭素ナノチューブの成長温度よりも高いことであることを認識すること

が重要である。本発明では、基板のひずみ点温度および／または融点は少なくとも約300℃でなければならない。Liにより開示されたように、先行技術において使用されている基板の温度は700℃を超えなければならない。したがって、本発明のプロダクトおよびプロダクト内の基板は、ひずみ点温度または融点が300℃から700℃である。このような基板には、ひずみ点温度および／または融点が666℃以下であるフラット・パネル・ディスプレイ・ガラス基板が含まれ、利用されている。LaAlO<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、YSZ、およびSrTiO<sub>3</sub>などある種のセラミクスは、融点が約3000℃であり、高温環境で使用される基板として有用である。

#### 【0016】

本発明では、炭素発生源ガスおよび触媒ガスを含む減圧環境で基板を調製する段階、ならびに基板上で1つまたは複数の炭素ナノチューブを形成させ成長させるのに有効な条件下で基板をプラズマにさらす段階によって、基板の表面上で特有に成長させられる。これは、プラズマ強化高温フィラメント化学蒸着 (PE-HF-CVD) として定義されている。したがって、本発明は、基板の外側から始まり、かつ外側に延びる炭素ナノチューブを有するプロダクトにも関する。

#### 【0017】

PE-HF-CVDによって炭素ナノチューブを成長させる前に、減圧 ( $< 6 \times 10^{-6}$  Torr) の蒸着チャンバ内に基板を置き、前述の触媒金属または金属合金を基板にコーティングする。厚さが少なくとも約15nmの金属触媒膜または厚さが約150Åの1つまたは複数の金属触媒ナノドットを基板上に蒸着する。触媒膜は無線周波数マグネトロン・スパッタリングによって蒸着される。触媒ナノドットは電子ビーム蒸着、熱蒸着、またはマグネトロン・スパッタリングによって蒸着される。意外なことに、このように成長させた炭素ナノチューブの直径は、触媒膜の厚さに直接関係している。触媒膜の厚さを変化させることによって、炭素ナノチューブの直径を調節することができる。ナノドットの厚さも、結果として得られるナノチューブの直径に対して同様な効果を与えることができるが、厚さによる調節効果は触媒膜ほどではない。

#### 【0018】

本発明のプロダクトを製造するには、炭素発生源ガスおよび触媒ガスを含む減

圧CVDチャンバ内に、コーティングされた基板を置き、次いで、基板表面上に1つまたは複数の炭素ナノチューブを形成し成長させるのに有効な条件の下でプラズマにさらす。一般に、CVDチャンバは、圧力が約0.1Torrから約100Torrであり、好ましくは約1Torrから20Torrである。炭素ナノチューブの成長は炭素発生源ガスのプラズマ強化化学蒸着によって誘導されるので、CVDチャンバの加熱環境は約300℃から約3000℃の温度に維持され得る。低温要件の結果として、約300℃程度の比較的低いひずみ点温度または融点を有する様々な基板を本発明で 사용할ことができる。上記で指摘したように、炭素ナノチューブの成長は、非常に高い温度で起こり、選択された基板の融点によってのみ制約される。炭素ナノチューブの成長温度の上限は約3000℃と推定され、これは、前述のように、知られているうちで最高のセラミック基板融点に相当する。成長時間は、ナノチューブの長さ要件に依存する。通常、成長時間は1分から10分であり、この場合長さは0.1 $\mu$ mから20 $\mu$ mになる。成長持続時間は、所望の炭素ナノチューブ長に応じて5時間まで延ばすことができる。

#### 【0019】

炭素発生源ガスおよび触媒ガスは、炭素発生源ガスと触媒ガスの体積比が1:2から1:10の範囲であり、圧力が約1.0Torrから約100Torrに維持され、温度が約300℃から3000℃であるCVDチャンバ内を流れる。炭素発生源ガスは、蒸着圧力ではガスである、最高で6つの炭素原子を有する飽和もしくは不飽和状態で直線状、分枝状、または環状の炭素・水素化合物から選択することができる。例えば、本発明の炭素発生源ガスとして非常に純粋な（純度99.99%）アセチレン、エチレン、およびベンゼン、好ましくはアセチレンを使用することができる。触媒ガスは、CVD温度が700℃よりも低いときはアンモニア（純度99.99%）である。700℃よりも高いCVD温度では、触媒ガスはアンモニア、窒素（純度99.99%）、またはそれらの組合せでよい。アンモニアは、本発明の好ましい触媒ガスである。好ましくは、炭素発生源ガスと触媒ガスがCVDチャンバに同時に導入されるか、あるいは触媒ガスが炭素発生源ガスよりも前に導入される。

#### 【0020】

炭素ナノチューブは、直径、長さ、サイト密度、成長角度を調節しながら合成

される。プラズマ強度は、直径および長さに関するナノチューブ縦横比、およびサイト分布と高さ分布の両方の範囲を決定するように変化させることができる。炭素ナノチューブの垂直方向または非垂直方向の成長は、基板表面形状とは無関係であり、プラズマ発生装置の電界の向きに対するCVDチャンバ内の基板の角度配置によって調節することができる。

#### 【0021】

これらの低温成長条件は、炭素ナノチューブ・エミッタをガラス基板表面に実質的に垂直に成長させる必要がある冷陰極フラット・パネル・ディスプレイなどの電界放出応用分野に適している。しかし、低温で成長させた炭素ナノチューブは、より多くの壁欠陥または不連続部分を有する。このような不連続部分のために、ナノチューブ・コアの拡散経路が形成される。欠陥が制限された炭素ナノチューブを製造する必要がある場合は、より高い成長温度を使用することができる。

#### 【0022】

整列した炭素ナノチューブの成長メカニズムは、文献によれば、メソポラス・シリカの孔またはレーザ・エッチングによるシリカのトラックのいずれかによるものである。本発明では、図5Aから図5B、図10、図15、図17Aから図17B、図18C、図18E、および図18Fに示すように、ガラス基板には孔もエッチングによるトラックもないので、炭素ナノチューブの整列を孔またはエッチングによるトラックによって行うことはできない。その代わりに、触媒ガス（例えば、アンモニア）および触媒層またはナノドット（例えば、ニッケル）を触媒とするナノチューブ核形成プロセスによって整列が行われる。触媒ガスが存在すると、各金属触媒キャップは炭素ナノチューブの連続的な合成の触媒として効果的に働く。炭素ナノチューブの成長と共に、キャップは各炭素ナノチューブの遠位端に維持される。炭素ナノチューブの整列および厚さはそれぞれ、初期触媒中心の配向およびサイズによって決定することができる。必要に応じて、 $\text{HNO}_3$  溶液によるエッチングまたはArイオン・スパッタリングのいずれかを炭素ナノチューブに施して遠位端を開放することによって触媒金属キャップを除去することができる。

#### 【0023】

いくつかの応用分野では、触媒ナノドットを選択的に蒸着させることによって得ることのできる、調節されたサイト密度を有する単一の炭素ナノチューブまたはパターンが望ましい。本発明では、金属触媒ナノドットから成長する炭素ナノチューブは、テーパされた鋭い炭素先端を有し、ナノドットと概ね同じ丸ベース直径を有するオベリスクである。ナノチューブの高さは、成長時間およびナノドットの厚さに依存する。ナノチューブを反応チャンバ内に置き、酸素にさらし約400℃で約0.5時間にわたって加熱することによって、開放端を持つナノチューブを形成するように先端を除去することもできる。

#### 【0024】

開放端または構造不連続部分を介して炭素ナノチューブ内に充填物を配置することができる。例えば、水素、リチウム・イオン、ビスマス、テルル化鉛、三テルル化ビスマス、または薬剤などの充填物を電気化学的方法または物理的方法によってナノチューブ・コアに挿入することができる。必要に応じて、炭素ナノチューブの開放端は、金属などの密閉材料のマグネトロン・スパッタリングまたは電気化学蒸着によって密閉または密封することができる。

#### 【0025】

次に、図20を参照すると、従来型のフラット・パネル・ディスプレイまたは電界放出ディスプレイ100は、ベースプレート102と、間隔を置いて配置され蛍光体をコーティングされたフェースプレート104と、電子を放出して蛍光体コーティングに当て、それによって照明するためにベースプレート102上に位置決めされた電子エミッタ・アレイ106を有している。ベースプレート102、フェースプレート104、およびエミッタ・アレイ106は真空環境に配設される。エミッタ106は、電子発生源に動作可能に接続されており、電子を放出する、Spindtチップとして知られている鋭い先端108を有する。しかし、このようなエミッタ106は、磨耗寿命が比較的短く、既存のリソグラフィ技術の制限のために放出密度が低く、および比較的高価であるので、特定の欠点を有する。例えば、図1、図2、図5、図7、図10、図11、および図18Bに示す十分に整列した炭素ナノチューブの大きなアレイを備える本発明のプロダクトを使用して、ベースプレートとエミッタ・アレイの組合せ102および106を置き換えることができる。炭素ナノチューブを十分に整

列させて、かつ基板に垂直に製造することができるので、エミッタなどのアレイを使用して電界放出ディスプレイを製造することができる。さらに、すべて、参照として本明細書に組み入れられる、Schmidら著「Carbon Nanotubes Are Coherent Electron Sources」(Appl.Phys.Lett., 70 (20) : 2679ページから2680ページ (1997年) (「Schmid」))、Collinsら著「A Simple And Robust Electron Beam Source From Carbon Nanotubes」(Appl.Phys.Lett., 69 (13) : 1969ページから1971ページ (1996年)、およびRinzlerら著「Unraveling Nanotubes: Field Emission From an Atomic Wire.」(Science, 269 : 1550ページから1553ページ (1995年) (「Rinzler」))で論じられているように、炭素ナノチューブは、電子発生源に動作可能に接続された場合にSpindt先端と同様の方法で電子を放出する。炭素ナノチューブによってエミッタ磨耗寿命が延びるだけでなく、ナノチューブ密度が大きいのでコントラストおよび明るさも改善される。

#### 【0026】

図19、図21、および図22を参照し、図1から図18を概略的に参照するとわかるように、本発明のプロダクトは、Rinzlerにより指摘されたように、走査電子顕微鏡用のプローブとして使用することができる。本発明の走査電子顕微鏡200は、試料204を受け取ることのできる真空チャンバ202と、電子を生成する電子発生源206と、電子を放出し、試料204の方に向けて、試料204を走査するために真空チャンバ202内に動作可能に位置決めされたプローブ208と、プローブ208による走査の結果として試料204から発される放射を収集して出力シグナルを生成するために真空チャンバ202内に動作可能に位置決めされた検出器210と、出力シグナルを受信し、プローブ208によって走査された試料204の領域の画像を表示するために検出器210に動作可能に接続された表示画面212とを備えている。図1から図5B、図7から図19、および図21を参照するとわかるように、プローブ208は、基板と、(1) 基板1平方ミリメートル当たり $10^4$ 個を超える密度を有する実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、(2) 基板1平方ミリメートル当たり $10^2$ 個以下の密度を有する実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、(3) 基板のひずみ点温度または融点が約300℃から700℃である1つまたは複数の炭素ナノチューブ、(4) 基板の外面から始まり外側に延びる実質的に整列した複数の炭素ナノチ

ューブ、または(5)基板の外面から始まり外側に延びる1つまたは複数の自立炭素ナノチューブのいずれかとを有するプロダクトである。好ましくは、プローブ208は、外面216と、基板214の外面216から始まり、かつ外面216から延びる1つの自立炭素ナノチューブ218を有する基板214とを備える、本発明のプロダクトである。

#### 【0027】

前述の本発明の方法によって単一の触媒ナノドットから単一の自立炭素ナノチューブを選択的に位置決めし、成長させることによってプローブ208を作製することができる。図21を参照し、図19を概略的に参照するわかるように、基板214の外面216から始まり、かつ外面216から延びる単一の自立炭素ナノチューブ218は、電子発生源206に動作可能に接続される。基板214は、電子発生源に接続できる導電材料から選択される。

#### 【0028】

動作時には、試料204が真空チャンバ202内に位置決めされ、チャンバ202が真空排気される。顕微鏡200は、微細な電子プローブがプローブ208から電子を放出することによって試料204を走査する。電子は、電子発生源206、例えば、電界放出電子発生源(図示せず)と、電子銃(図示せず)など適切な加速電極(図示せず)から生成される。試料204を透過した電子は、検出器210によって収集され出力シグナルが生成される。例えば、検出器210は、画面からの光を検出する光電子増倍管(図示せず)を含む蛍光体画面(図示せず)を備えることができる。この出力シグナルは、試料204の走査部分の構造に応じたパターンを表示するように、表示画面212をもたらすことから、プローブ208と同期して走査される、陰極線管などの表示画面212のビームを変調するために使用される。あるいは、透過した電子を収集するのではなく、プローブ208の電子による衝撃の結果として試料204から放出される二次放射(例えば、電子やX線)を検出して出力シグナルを生成することができる。

#### 【0029】

このような顕微鏡では、電子微細プローブまたは炭素ナノチューブ218は、試料204の微細形状を調べることを可能にするために、試料204の小さな領域のみを



照明するように非常に微細なものでなければならない。微細な電子プローブを製造するには、例えば、電界放出電子発生源など非常に小さな電子放出領域を有する電子発生源206が必要である。放出される電子プローブを合焦させるかあるいは修正するために、真空チャンバ202内に磁石220を動作可能に配設することができる。本発明によって製造される炭素ナノチューブはこのような電子エミッタである。

#### 【0030】

本発明のプロダクトは、リチウム電池などのアルカリ金属イオン電池を形成するために使用することもできる。図23に示すように、電池300は、アノード302と、カソード304と、アノード302とカソード304との間に配設された絶縁体306と、電解液308とを備えている。アノード302およびカソード304の少なくとも一方、好ましくは両方は、基板と、(1) 基板1平方ミリメートル当たり $10^4$ 個を超える密度を有する実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、(2) 基板1平方ミリメートル当たり $10^2$ 個以下の密度を有する実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、(3) 基板のひずみ点温度または融点が約300℃から700℃である1つまたは複数の炭素ナノチューブ、(4) 基板の外面から始まり、かつ外側に延びる実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、または(5) 基板の外面から始まり、かつ外側に延びる1つまたは複数の自立炭素ナノチューブのいずれかとを有するプロダクトを備えている。好ましくは、このプロダクトは、基板1平方ミリメートル当たり $10^4$ 個を超える密度を有する実質的に整列した複数の炭素ナノチューブを有する。

#### 【0031】

この場合、基板は導電材料を備え、炭素ナノチューブはナノチューブの中空コアに至る少なくとも1つの拡散経路を有する。Gaoら著「Electrochemical Intercalation of Single-walled Carbon Nanotubes with Lithium」(Chem. Phys. Lett.、(印刷中)) (「Gao」) で報告されたように、炭素ナノチューブの中空コアにアルカリ金属を電気化学的に挿入することができる。Gaoは、リチウムを100mAh/gから400mAh/gの範囲でナノチューブに繰り返し挿入することができることも報告している。本発明では、電池300を充電することによってアノー

ド302の炭素ナノチューブにリチウム・イオンを挿入することができる。

【0032】

必要とはされないが、このプロダクトの炭素ナノチューブは、図13に示すように、金属拡散経路を形成する開放端を有することができる。好ましくは、炭素ナノチューブは、壁に顕著な構造欠陥または高い不連続密度を有する。前述のように、PE-HF-CVDによって低成長温度（例えば、300℃から400℃）で成長させた炭素ナノチューブはこのような構造不連続部分を有する。このような構造不連続部分は、大きな有効表面積と、金属を拡散させるナノチューブ・コアに至る多数の拡散経路とを有する。大部分の金属拡散は不連続部分を介して行われるので、不連続部分を有する炭素ナノチューブが開放端を有する必要はない。

【0033】

本発明では、カソード304は電流を収集するために導電を助けるように働き、アノード302は、リチウム・イオン用のホスト材料として働く。アノード302および／またはカソード304は十分に整列した炭素ナノチューブを備えているので、電解液308は、電極として働くナノチューブを容易に浸透する。その結果、電池300のインピーダンスが低下し、従来型の電池と比べて充電放電効率が改善され、かつ充電および放電中の二次反応が防止される。したがって、本発明の電池300は高い容量および長いライフ・サイクルを有する。

【0034】

カソード304が、挿入されたりチウム・イオンを有する本発明のプロダクトを備える場合に、より高い収集能力を実現することができる。その結果、カソード304の利用度が高まり、高容量リチウム電池300が製造される。

【0035】

実質的に整列し、かつ基板に対して実質的に垂直な向きに配置された炭素ナノチューブを有する本発明のプロダクトが好ましい。このようなプロダクトを使用することによって、電解液308はナノチューブをずっと容易に浸透することができる。このため、電池300は急速に充電し放電することができる。アノード302では、リチウムが炭素ナノチューブ表面に蒸着され、かつナノチューブに挿入され、それによって樹木状のリチウム金属蒸着物の成長が防止され、電池300はより

高いまた、容量を有する。リチウム・イオンを挿入し除去するためのアノード302として本発明のプロダクトを使用すると、高容量アノード302が形成される。

#### 【0036】

再び図23を参照するとわかるように、アノード302とカソード304は、ハウジング310内に保持された電解液308中に、絶縁体306を介して互いに向き合って配設されている。絶縁体306は、アノード302とカソード304との接触による内部短絡を防止するために設けられている。アノード302およびカソード304はそれぞれ、図1から図19に示すプロダクトを備えることができる。アノード302およびカソード304を備えるそれぞれのプロダクト基板に、アノード端子312とカソード端子314が電氣的に接続されている。アノード端子312およびカソード端子314は、ハウジング310の少なくとも一部に使用することができる。本発明のリチウム電池300を組み立てるときは、アノード302およびカソード304を十分に脱水し乾燥させなければならない。例えば、脱水は、減圧の下での加熱によって行うことができる。

#### 【0037】

炭素ナノチューブは、アノード302およびカソード304の収集電極として働く。ナノチューブは、充電および放電中に電極反応によって消費される電流を効果的に供給するか、あるいは電極反応によって生成された電流を収集するように働く。

#### 【0038】

絶縁体306は、アノード302とカソード304との間の内部短絡を防止するように働き、電解液308を保持するように働くことができる。絶縁体306は、リチウム・イオンを移動できるようにする孔を有さなければならず、かつ電解液306中で不溶性であり安定でなければならない。したがって、絶縁体306に使用できる材料の例には、ガラス、ポリプロピレンやポリエチレンなどのポリオレフィン、フッ素樹脂、ならびに微孔および不織布構造を有する材料が含まれる。微孔と、金属酸化物と合成された樹脂膜とを有する金属酸化物膜を使用することもできる。

#### 【0039】

電解液は、電解液308を溶剤に溶かすことによって調製される。電解液308の例

には、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 、および $\text{HNO}_3$ などの酸、リチウム・イオンおよびルイス酸イオンを含む塩 ( $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、および $\text{BPH}_4^-$ )、ならびにそれらの塩混合物が含まれる。ナトリウム・イオン、カルシウム・イオン、テトラアルキルアンモニウム・イオンなどのカチオン、およびルイス酸イオンを含む塩を使用することもできる。これらの塩は、減圧の下で加熱することによって、十分に脱水し脱酸化することができる。

#### 【0040】

電解液308に有用な溶剤の例には、アセトニトリル、ベンゾニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ニトロベンゼン、ジクロロエタン、ジエトキシエタン、1, 2-ジメトキシエタン、クロロベンゼン、γブチロラクトン、ジオキソラン、スルフォラン、ニトロメタン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-プロピルシドノン、二酸化イオウ、塩化ホスホリル、塩化チオニル、塩化スルフリル、およびそれらの溶剤混合物が含まれる。これらの溶剤は活性化アルミナ、分子ふるい、五酸化リン、または塩化カルシウムによって脱水することができる。いくつかの溶剤はまた、不純物が除去され、不活性ガス中にアルカリ金属と共存させて蒸留することによって脱水される。

#### 【0041】

電解液308の漏れを防止するために、電解液308はゲルとして形成することができる。電解液308の溶剤を吸収し膨張するポリマーをゲル化剤として使用することができる。例えば、このようなポリマーには、ポリ(エチレンオキシド)、ポリ(ビニルアルコール)、ポリアクリルアミドなどが含まれる。

#### 【0042】

本発明のプロダクトは燃料電池を形成するために使用することができる。燃料電池は、燃料の化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する装置である。燃料電池、燃料電池群またはスタック、およびそれぞれの燃料電池装置用の燃料として水素を使用する燃料電池動力装置など、様々な燃料電池装置構成がある。公知のように、これらの燃料電池装置では、水素と酸化体、例えば酸素との間で発熱化学反応が起こり、反応生成物として水が形成され、所望の電気の生成が行わ

れる。顕熱として現われる熱エネルギーの偶発的な放出は通常、燃料電池によって除去される。上記の反応中に、水素および酸化体は燃料電池によって消費される。燃料電池装置が動作を継続するには、水素および酸化体をそれぞれの消費率で補給しなければならない。

#### 【0043】

いくつかの燃料電池応用分野において、水素は、液状またはガス状で、純粋な形態で、あるいは不活性物質と組み合わせて、タンクまたは同様な容器に貯蔵される。しかし、このような容器は一般に、比較的大形で重量が大きく、貯蔵空間および／またはペイロード重量が限られている場合に問題となる。したがって、大量のガス状水素を小形で比較的軽量の容器に貯蔵すると利点がある。

#### 【0044】

図24を参照するとわかるように、本発明の燃料電池400は、ハウジング402と、2つのガス拡散電極と、ハウジング402内に位置決めされ、それぞれアノード側408およびカソード側410を形成するアノード404およびカソード406と、電極404および406間にこれらの電極と電気的に接触するように位置決めされた電解液が含まれたマトリックスまたはイオン交換膜409と、アノード404をカソード406に電気的に動作可能に接続する外部回路412と、アノード側408に動作可能に接続されたエンクロージャ418内に位置決めされた本発明のプロダクト416を備える水素貯蔵ユニット414とを備えている。それぞれの電極404および406の電解液に向き合う表面上に触媒層が配設されている。燃料電池400の動作時には、アノード404の裏側に水素ガスが供給され、カソード406の裏側に酸素ガスが供給される。それぞれのガスは、電極404および406を通して拡散し、触媒サイトで反応して電気エネルギー、熱、および水分を産出する。

#### 【0045】

燃料電池400のアノード側408では、水素が電気化学的に酸化され、反応： $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ に従って電子が放出される。このように生成された電流は、アノード404から外部回路412を通してカソード406まで導かれる。燃料電池400のカソード側410では、電子が反応： $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ に従って酸化体と電気化学的に組み合わされる。電解液内での電子の関連する流れによって回路が完成する。

## 【0046】

また、図1から図19を参照するとわかるように、水素貯蔵ユニット414は、基板と、(1) 基板1平方ミリメートル当たり $10^4$ 個を超える密度を有する実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、(2) 基板1平方ミリメートル当たり $10^2$ 個以下の密度を有する実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、(3) 基板のひずみ点温度または融点が約300℃から700℃である1つまたは複数の炭素ナノチューブ、(4) 基板の外面から始まり、かつ外側に延びる実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、または(5) 基板の外面から始まり、かつ外側に延びる1つまたは複数の自立炭素ナノチューブのいずれかとを有するエンクロージャ418およびプロダクト416を備えている。炭素ナノチューブは、中空コア、およびコア内への少なくとも1つの拡散経路を有する。好ましくは、プロダクト416は、基板1平方ミリメートル当たり $10^4$ 個を超える密度を有し、複数の拡散経路を形成するようにナノチューブ構造内の不連続密度が高い、実質的に整列した複数の炭素ナノチューブを有する。さらに、このプロダクト416の炭素ナノチューブは、基板から遠位に開放端を有することができる。直径が1nmである本発明の単一壁炭素ナノチューブが特に有用である。これらのナノチューブはバンドルを形成し、かつ強力な水素ガス吸収体である。プロダクト416を高圧チャンバ（図示せず）内に置き、比較的高圧の水素ガスをチャンバに導入して水素を拡散経路を横切って炭素ナノチューブに拡散させることによって、水素を炭素ナノチューブの中空コアに導入することができる。また、水素はナノチューブ内で、エレクトロポテンシャルに、または電気化学的に拡散させることができる。さらに、加熱されたプロダクト416を、水素が豊富な環境内に配置して放冷し、それによって水素をナノチューブに引き込むことができる。本発明の軽量炭素ナノチューブは比較的大きなコアおよび表面積を有するので、大量の水素を貯蔵することができる。

## 【0047】

本発明のプロダクトを使用して他の異なる材料との複合物を形成することもできる。適切な異なる材料には、金属、セラミクス、ガラス、ポリマー、黒鉛、およびそれらの混合物が含まれる。このような複合物は、本発明のプロダクトを固体微粒子形態または液体のこのような異なる材料でコーティングすることによ

て調製される。

【0048】

熱塑性プラスチックおよび樹脂を含む様々なポリマーを使用して本発明のプロダクトとの複合物を形成することができる。このようなポリマーには例えば、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリフェニレン、ポリスルホン、ポリウレタン、またはエポキシ樹脂が含まれる。

【0049】

他の態様において、この複合物は無機材料、例えばセラミック材料またはガラスを含む。例えば、 $\text{BiSrCaCuO}$  (BSCCO)、 $\text{TlBaCaCuO}$  (TBCCO)、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (Bi-2212)、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  (Bi-2223)、 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$  (Tl-2201)、 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (Tl-2212)、 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  (Tl2223)、 $\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$  (1212)、 $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$  (Tl-1223) のような高温酸化銅超伝導セラミック材料、ならびにTlをBi、Pb、Bi、またはPbで、BaをSrで、CaをYまたはCrで部分的に置換することなどによって、これらの組成物から得られる任意のセラミック組成が本発明では有用である。これらのセラミックは、マグネトロン・スパッタリング、レーザー・アブレーション、熱吹付け、電子ビーム蒸着などによって本発明のプロダクト上に蒸着され、実質的に垂直な整列した炭素ナノチューブがコーティングされ、高温超伝導材料が形成される。ナノチューブの高度の整列のために、優れた磁束線コア・ピンニング相互作用を得て、超伝導体の不要な体積画分を破壊せずに臨界電流密度 ( $J_c$ ) を高めることができる。

【0050】

参照として本明細書に組み入れられる、Yangら著「Nanorod—Superconductor Composites: A Pathway to Materials with High Critical Current Densities」(Science.273:1836ページから1840ページ(1996年))で論じられているように、上記に列挙した高温酸化銅超伝導体(「HTSC」)材料の大規模応用分野では、液体窒素の沸点に近い温度での高い $J_c$ が技術的に有用である必要がある。HTSC材料に柱状欠陥を挿入することによって、電流を受けたときに高温で高い $J_c$ を維持することができる。柱状欠陥は、本発明のプロダクトをHTSC材料でコーティングすることによって得ることができる。したがって、高温超伝導体

は、実質的に非導電性の基板と、(1) 基板1平方ミリメートル当たり $10^4$ 個を超える密度を有する実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、(2) 基板1平方ミリメートル当たり $10^2$ 個以下の密度を有する実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、(3) 基板のひずみ点温度または融点が約300℃から700℃である1つまたは複数の炭素ナノチューブ、(4) 基板の外面から始まり、かつ外側に延びる実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、または(5) 基板の外面から始まり、かつ外側に延びる1つまたは複数の自立炭素ナノチューブのいずれかとを有するプロダクトと、プロダクトと混合される高温酸化銅超伝導材料と、電気回路に接続できる間隔を置いて配置された少なくとも2つの端子とを備えており、それによって、プロダクトと高温酸化銅超伝導材料との混合物が電流を受ける。

#### 【0051】

他の態様では、複合物は金属を含む。適切な金属には、アルミニウム、マグネシウム、鉛、亜鉛、銅、タングステン、チタン、ニオブウム、ハフニウム、バナジウム、およびそれらの合金が含まれる。

#### 【0052】

図25を参照し、図1から図5Bおよび図7から図19を概略的に参照するとわかるように、電磁干渉(EMI)シールド500は、基板と、(1) 基板1平方ミリメートル当たり $10^4$ 個を超える密度を有する実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、(2) 基板1平方ミリメートル当たり $10^2$ 個以下の密度を有する実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、(3) 基板のひずみ点温度または融点が約300℃から700℃である1つまたは複数の炭素ナノチューブ、(4) 基板の外面から始まり、かつ外側に延びる実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、または(5) 基板の外面から始まり、かつ外側に延びる1つまたは複数の自立炭素ナノチューブのいずれかとを有するプロダクトと、プロダクトと混合される異なる材料とから形成されている。異なる材料には、ポリマー、黒鉛、またはそれらの組合せが含まれる。このようなポリマーは熱塑性プラスチックおよび樹脂であり、例えば、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリフェニレン、ポリスルホン、ポリウレタン、またはエポキシ樹脂を含むことができる。電磁干渉シールド500は、電磁放射源502または電子構成要素504に対して動作可能に位置決めされる。



## 【0053】

この複合物は、ガスケット構造、コンピュータ内の構成要素を含む電子構成要素用のハウジング、導電ケーブル、および遮蔽された部屋のEMI遮蔽材料として使用することができる。EMI放出源502および当技術分野で知られている他の応用分野。プロダクト用に選択される基板に応じて、このようなEMIシールド500は高温環境で特に有用である。電磁放射源502によって生成されるEMIから電子構成要素504を遮蔽するプロセスでは、本発明のEMIシールド500は電子デバイス504と電磁放射源502との間に挿入される。これによって、放射源502によるデバイス504の干渉は実質的に低減されるか、あるいはなくなる。電磁放射源502によって生成されるEMIに抵抗する遮蔽された電子構成要素504は、電子構成要素504と、構成要素504に対して動作可能に位置決めされた本発明のEMIシールド500とを有する。遮蔽された電磁放出源502は、EMI放出源502と、放出源502に対して動作可能に位置決めされた本発明のEMIシールド500とを有する。

## 【0054】

この場合も、図26に示されており、かつ参照として本明細書に組み入れられる Stulikら著「Microelectrodes: Definitions, Characterization and Hints For Their Use」(IUPAC Commission, 5: 文書番号第550/61/97号(1999年))で論じられているように、超小形電極600を形成するために本発明のプロダクトを使用することもできる。超小形電極600は、基板と、(1) 基板1平方ミリメートル当たり $10^4$ 個を超える密度を有する実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、(2) 基板1平方ミリメートル当たり $10^2$ 個以下の密度を有する実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ、(3) 基板602のひずみ点温度または融点が約300℃から700℃である1つまたは複数の炭素ナノチューブ604、(4) 基板602の外面から始まり、かつ外側に延びる実質的に整列した複数の炭素ナノチューブ604、または(5) 基板602の外面606から始まり、かつ外側に延びる1つまたは複数の自立炭素ナノチューブ604のいずれかとを有するプロダクトと、プロダクトの少なくとも1つの炭素ナノチューブ604に動作可能に接続された少なくとも1つの導電マイクロファイバ608とで形成されており、少なくとも1つの炭素ナノチューブ604は電気回路に動作可能に電氣的に接続することができる。

## 【0055】

電極または電極アレイとして特に適しているのは、図13に示すように開放端を有する炭素ナノチューブである。このような炭素ナノチューブは、ガラス、石英、またはセラミックなどの非導電基板上で成長する。この炭素ナノチューブは、それに取り付けられた白金や炭素マイクロファイバなどの導電マイクロファイバを用いて電気回路に動作可能に電氣的に接続することができる。

## 【0056】

実施例実施例1

研磨した多結晶Ni基板および単結晶Ni基板を化学蒸着 (CVD) チャンバ内に置き、圧力を $< 6 \times 10^{-6}$  Torrに低下させた。アセチレン・ガス (純度99.99%) およびアンモニア・ガス (純度99.99%) を、総流量毎分120標準 $\text{cm}^3$  から200標準 $\text{cm}^3$  で、動作圧を1Torrから20Torrに維持しながら、表1に列挙した条件下でチャンバに導入した。動作圧を安定させた後、DC電源 (DC 0VないしDC 500V、3A電源、Advanced Energy MDX 1.5K—マグネトロン駆動) から電力を供給されるタングステン・フィラメント・コイルおよびプラズマ発生装置を作動させ、666℃よりも低い温度で熱およびプラズマを発生させ、炭素ナノチューブの成長を促した。炭素ナノチューブのサンプルを走査電子顕微鏡 (SEM、Hitachi S-4000) によって調べ、長さ、直径、サイト分布、整列、密度、および一様性を測定した。高解像度透過型電子顕微鏡 (TEM) を使用して個々のチューブの微細構造を判定した。さらに、サンプルをX線回折、ラマン分光法、およびX線光電分光法によって調べ、構造、結晶度、組成、中央コア、およびチューブ壁構造について解析した。

## 【0057】

【表1】 図1 (A) 、図1 (B) 、図2、および図3に示すナノチューブの成長条件

$C_2H_2/NH_3$ (sccm / sccm)	フィラメント電流 (アンペア、A)	プラズマ強度 (アンペア/電圧/ワット)	成長時間 (分)
(A) : 図1(A)および図1(b)の場合 :			
20 / 100	9	0.09 / 460 / 50	90
(B) : 図2の場合 :			
80 / 160	9	0.2 / 640 / 140	25
(C) : 図3の場合 :			
40 / 80	6	0.3 / 700 / 220	20

## 【0058】

図1Aは、表1 (A) に記述された条件下で成長させた多結晶ニッケル上の炭素ナノチューブの整列状態を示すSEM顕微鏡写真の走査画像である。この写真を見るとわかるように、炭素ナノチューブは、基板表面に垂直な向きに配置されており、高さが一様である。炭素ナノチューブは、左上および右上から下に延びる2つの空のトラックで示されたNi粒子境界に沿った位置では十分に成長しない。これはおそらく、粒子境界が触媒として利用可能な十分なニッケルを有さないためである。図1Bは、単一のニッケル粒子内の領域のより倍率の高い画像である。この場合、この粒子内のナノチューブ分布の一様性はかなり良好である。炭素ナノチューブの直径は60nmから500nmまでの範囲で広く分布しているが、直径とサイト分布の両方の一様性を成長条件を介して調節することができる。この場合、炭素ナノチューブの密度は約 $10^6$ 個/ $mm^2$ である。

## 【0059】

図2は、表1 (B) に列挙した条件の下でより高いプラズマ強度で多結晶ニッケル上で成長させた炭素ナノチューブを示すSEM顕微鏡写真の走査画像である。大部分のナノチューブ直径はより小さく ( $\sim 250nm$ )、その分布は200nmから300nmまでの範囲であり、より幅が狭い。プラズマ強度を高めることによって、ナノチューブの密度は $4 \times 10^6$ 個/ $mm^2$ に増大し、すなわち、図に示す密度よりも約4倍高くなった。明らかに、プラズマ強度を高めると触媒ニッケル粒径が小さくなり、

それによって炭素ナノチューブの厚さが小さくなると共に、ナノチューブの一様性が改善される。

#### 【0060】

図3は、表1 (C) に列挙した条件下で成長させた炭素ナノチューブを示すSEM顕微鏡写真の走査画像である。これらの炭素ナノチューブは、図2の炭素ナノチューブに使用したプラズマ強度よりも高いプラズマ強度で合成したものである。基板を低温に維持するために、フィラメント電流を9アンペアから6アンペアに低下させた。図3に示すように、炭素ナノチューブは、長さが $10\mu\text{m}$ であり、直径は $<100\text{nm}$ である。プラズマ強度を高めることによって、2つの構造変化が容易に観測される。まず、平均チューブ直径が、図2に示す $\sim 250\text{nm}$ から図3に示す $\sim 100\text{nm}$ まで実質的に小さくなる。第2に、チューブの長さが大幅に大きくなる。この高い成長率は、長さの大きな炭素ナノチューブの大規模な生産を行う場合に非常に魅力的である。しかし、チューブは、直径が $<20\text{nm}$ であるときでは、直径が $>50\text{nm}$ のときよりも進真直度が低下する。

#### 【0061】

炭素ナノチューブの高解像度透過型電子顕微鏡 (TEM) の解析では、これらの膜構造が炭素ナノチューブ様構造ではなく真に炭素ナノチューブであることを示している。長さが数ミクロンになるまで成長した炭素ナノチューブを有するサンプルをニッケル基板から直接銅TEM格子状上にこすり落として分析した。図4は、これらの炭素ナノチューブについて得られた典型的な画像を示している。ナノチューブが乱雑であるのは完全に、TEM格子状上のナノチューブ収集プロセスが不規則であることによるものである。各構造の端部にある黒いスポットは、触媒層材料、この例ではニッケルの小さな球のキャップである。この画像は、炭素ナノチューブ構造を示す他で報告された画像の典型的なものである。それにもかかわらず、図4のインサート、すなわち、典型的な炭素ナノチューブ構造の一部の高解像度画像はより納得のいく画像である。このチューブの幅は $\sim 30\text{nm}$ であり、中空コアを有する顕著な欠陥のある多重壁構造を表わしている。コア直径は約 $20\text{nm}$ であり、壁厚は約 $5\text{nm}$ から $10\text{nm}$ である。チューブの各側の縞は、個々の円筒状黒鉛層を示している。この特定の炭素ナノチューブは、黒鉛化された炭素の約15枚の壁

を有する構造である。構造内の斜めの湾曲部と、ナノチューブの直径を横切って延びる炭素壁の概観とは共に、ナノチューブ構造のねじれを示す構造欠陥を示している。構造欠陥を見ればわかるように、非連続壁が互いに交差している。原子スケールでは、この欠陥は、ナノチューブ構造を浸透するための有効表面サイトを形成する。ナノチューブの内側に縞がないことと、ナノチューブの壁と比べてコントラストが明るいことは、構造のコアが中空であることを示している。

#### 【0062】

##### 実施例2

##### 基板の作製

ひずみ点温度が666℃であるディスプレイ・ガラスを10x5mmの各部片に切断し、超音波によってアセトンで洗浄した。洗浄した各部片をステンレス・スチール抵抗ヒータの表面に取り付け、アセンブリ全体をマグネトロン・スパッタリング・チャンバ内に置いた。アルゴン・ガスを導入する前にチャンバの圧力を $8 \times 10^{-6}$  Torrよりも低くし、動作圧を20mTorrから60mTorrに維持した。1.5分から6分にわたるマグネトロン・スパッタリングによって、厚さが15nmから60nmのニッケル触媒層をガラス基板上に蒸着させた。蒸着の間に、基板を加熱するか、あるいは室温に維持した。

#### 【0063】

触媒層を有する基板をCVDチャンバ内に置き、CVDチャンバの圧力を $6 \times 10^{-6}$  Torrよりも低くした。チャンバ圧力が $6 \times 10^{-6}$  Torrに達した直後に、アセチレン・ガスおよびアンモニア・ガスをチャンバに導入し、炭素ナノチューブの成長中の動作圧を1Torrから20Torrに維持した。アセチレン・ガスおよびアンモニア・ガスの総流量は120sccmから200sccmであり、アセチレンとアンモニアの体積比は1:2から1:10まで変化させた。動作圧が安定した後、実施例1で説明したタングステン・フィラメントおよびプラズマ発生装置への電力を作動させ、666℃よりも低い温度で熱およびプラズマを発生させ、表2に列挙した条件の下で炭素ナノチューブの成長を促した。炭素ナノチューブ・サンプルを実施例1で説明したように調べた。特に、ニッケルをコーティングされたディスプレイ・ガラス上で成長させた炭素ナノチューブの形態に対する様々な成長条件の影響を走査電子顕微鏡を

使用して調べた。

【0064】

表2 (A) で説明したように、最初の5分の間に、 $C_2H_2$ を導入せずに $NH_3$ を導入した。この間に、触媒層をプラズマ・エッチングしてその厚さを40nmよりも薄くした。この最初の5分が経過した後、 $C_2H_2$ を導入した。ただちに炭素ナノチューブが成長したために色の変化が起こった。成長期間は10分しか持続しなかった。図5Aから図5Bを参照するとわかるように、ガラス基板上の炭素ナノチューブの配向および整列状態を調べるために、炭素ナノチューブで覆われた領域の一部をピンセットで剥離し（図5Aの左下）、ガラス基板を露出させた。剥離中に、他の領域にしわをつけ（図5Aの右下）、剥離された開放領域（図5Aの左下）に長いかき傷をつけた。目視観察およびSEM観察の下では、表面全体を横切る炭素ナノチューブの整列は、図5Aの上部と同様に一様であった。炭素ナノチューブの長さを推定するために、剥離された縁部に沿ってより高い倍率のSEMを得た。剥離された縁部上の炭素ナノチューブの位置ずれは、剥離工程によるものであった。図5Bから、ナノチューブは直径が約100nmであり、長さが $20\mu m$ であると推定された。成長時間が10分である場合、成長率は $120\mu m/時$ と算出され、これはLiで報告された値よりも約5倍速い値であった。

【0065】

それぞれ図6Aおよび図6Bに示すように、最初の $NH_3$ プラズマ・エッチングの後でも最初の $N_2$ プラズマ・エッチングの後でもニッケル層の表面はほとんど同じである。プラズマ・エッチング条件をそれぞれ、表2 (B) および表2 (C) に列举する。比較のために、図6Cに、スパッタリングされた平滑なニッケル表面を示す。 $NH_3$ プラズマ・エッチングと $N_2$ プラズマ・エッチングはどちらもニッケル表面を粗にするが、ニッケル表面を粗にすることによって、炭素ナノチューブの核形成および成長がもたらされるわけではない。

【0066】

興味深いことに、ガス導入順序を逆にし、すなわち、まず $C_2H_2$ を導入し、5分後に $NH_3$ を導入すると、炭素ナノチューブの成長は観察されず、ニッケル表面上に無定形炭素のみが形成される。無定形炭素層が最初の5分で形成され、 $C_2H_2$ プ

ラズマがニッケル表面を覆い、ニッケルの触媒としての役割を抑制し、したがって、炭素ナノチューブは成長しない。炭素ナノチューブが成長するのは、まず触媒ガス ( $\text{NH}_3$ ) を導入して、次に炭素発生源ガス ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) を導入するか、あるいは炭素発生源ガスと触媒ガス (それぞれ、 $\text{C}_2\text{H}_2$  および  $\text{NH}_3$ ) の両方を同時に導入したときだけであるのは明らかである。したがって、 $\text{NH}_3$  がニッケル層と共に触媒としての重大な役割を果たし、炭素ナノチューブの成長を推進すると結論することができる。 $\text{NH}_3$  の触媒としての役割は、 $700^\circ\text{C}$  よりも低い温度で  $\text{NH}_3$  を  $\text{N}_2$  ガスで置換し、他の条件を変更しないときに炭素ナノチューブが成長しないことによって確認される。しかし、炭素ナノチューブは、PE-HF-CVD を使用して  $700^\circ\text{C}$  よりも高い温度で  $\text{NH}_3$  を  $\text{N}_2$  で置換した場合には成長する。

#### 【0067】

炭素ナノチューブの成長に対する金属触媒層の厚さの影響を調べるために、表2 (D) に列挙した条件の下で  $\text{C}_2\text{H}_2$  と  $\text{NH}_3$  を同時に導入した。これらの成長条件の下では、プラズマ・エッチングは行われず、ニッケル層の厚さは  $40\text{nm}$  のままであった。

#### 【0068】

図7Aを参照するとわかるように、炭素ナノチューブの推定サイト密度は約  $10^7$  個/ $\text{mm}^2$  である。炭素ナノチューブ (図7A) の直径は図5Bの直径よりもずっと大きい。図7Bから、炭素ナノチューブの外径が  $180\text{nm}$  から  $350\text{nm}$  の範囲であり、大部分の炭素ナノチューブの直径が約  $250\text{nm}$  であると推定される。図示していないが、この方法に従って、直径が  $500\text{nm}$  程度の炭素ナノチューブが成長している。この実験は、触媒層の厚さが小さくなるにつれて、成長する炭素ナノチューブの直径も同様に小さくなることを明確に示している。図7Bに示すように、ニッケルの触媒としての役割も各ナノチューブの先端上のニッケル・キャップによって明確に示されている。興味深いことに、図7Bの矢印によって示されている1つの炭素ナノチューブは、ニッケル・キャップを有さない。この同定されたナノチューブ上にキャップがないことにより、炭素ナノチューブは非常に薄い壁を有する場合に空になると結論することができる。この結論を支持することとして、この壁を通して、キャップのない炭素ナノチューブの後ろに別の炭素ナノチューブが見え

る。意外なことに、ナノチューブは、文献で報告されている値よりも大きな中央コアを有している。これらのナノチューブは、 $H_2$ などのガスの貯蔵などの応用分野に有用であり、かつ超小形電極として使用することができる。

#### 【0069】

これらの実験は、金属触媒層の厚さとナノチューブの直径との直接的な関係を示している。すなわち、ニッケル層が薄ければ薄いほどナノチューブも薄くなる。炭素ナノチューブの厚さに対するニッケル層の厚さとの影響をさらに調べるために、15nmに過ぎないずっと薄いニッケル層が、表2(E) および表2(F) に列挙した条件の下で使用されている。ある実験では(表2(F))、まず $NH_3$ を導入し、20分後に $C_2H_2$ を導入することによるプラズマ・エッチングによってニッケル層の厚さが小さくされている。それぞれ図8Aおよび図8Bにおいて、表2(E) および表2(F) に列挙した条件の下で成長させた炭素ナノチューブのSEM顕微鏡写真は、ニッケル層の厚さに対するナノチューブの直径の依存関係を示している。図8Aのナノチューブの典型的な直径は、図7Bの240nmとは異なり、約65nmに過ぎない。相対的に言えば、図8Aの整列は図7Bほど良好なものではない。図8Aと図8Bを比較すると、20分間のプラズマ・エッチングによってニッケル層の厚さが小さくなり、それによって、典型的な直径が約20nmに過ぎないさらに薄い炭素ナノチューブが得られることがわかる。この比較によって、ナノチューブの直径が20nmになると整列が逸脱し始めることもわかる。この方法に従って、直径が約4nm程度の炭素ナノチューブが製造されている。したがって、ナノチューブの実質的な整列を必要とする応用分野では、長さが20 $\mu m$ 以下の炭素ナノチューブの場合、直径を50nmよりも大きくすべきであることが明らかである。

#### 【0070】

この場合も、高解像度TEMを使用して炭素ナノチューブの内部構造および壁構造を判定した。平面図TEM用のサンプルを以下のように調製した。ナノチューブが可撓性であるので、炭素ナノチューブ膜にM-Bond610エポキシ樹脂(M-Line Accessories)を貫通させ、機械的剛性を付与した。この樹脂は非常に低い粘度を有し、加硫は時間および温度に依存する。ヒドロテトラフラン(酸化ジエチレン)はM-Bondの組成物の約90%を構成する。炭素ナノチューブをアセトンに



浸漬させ、次いで1:1の比が得られるまでM-Bondエポキシを徐々に添加した。サンプルを室温で48時間にわたって加硫した。エポキシをサンプルに導入した場合のエポキシの粘度が非常に低かったので、エポキシは孔に容易に含浸され、アセトンと完全に混合された。標準的な機械的シニングおよびイオン・ミリング（小さな角度、低い電圧および電流）を使用してサンプルを電子の透過度に合わせて薄くした。基板の大部分を機械的に除去し、その後、膜が露出されるまでイオン・ミリングを行った。次いで、両面を15分間イオン・ミリングした。

#### 【0071】

図9Aは、典型的な薄い炭素ナノチューブの断面図を示している。この炭素ナノチューブは、外径が約30nmである多重壁中央中空チューブである。チューブの各側の縞は、個々の円筒状黒鉛層を表わしている。この特定の炭素ナノチューブは、黒鉛化炭素の約15枚の壁を有する。構造内の斜めの湾曲部と、ナノチューブの直径を横切って延びる炭素壁の外観は共に、ナノチューブ構造のねじれを示す構造欠陥を示している。チューブの内側に縞がないことと、ナノチューブ壁と比べてコントラストが明るいことは、構造のコアが中空であることを示している。

#### 【0072】

中空コアの他の証拠を図9Bに示す。これは、単一の炭素ナノチューブ構造の高解像度平面図TEM画像である。この場合、ナノチューブの中空性は、やはり内側コアのより明るいコントラストで表わされており、より容易に観察することができる。中空中央を囲む壁の縞に見られる乱雑さは主として、図9Aに示す炭素ナノチューブの長さ全体にわたるねじれ様欠陥によるものである。これらの高解像度TEM画像は、この構造が、チューブに沿って欠陥が存在する中空の多重壁炭素ナノチューブであることを示している。図9Aおよび図9Bに示す薄い炭素ナノチューブの湾曲およびねじれの欠陥は、図8BのSEM写真に整合する。さらに、CVD温度と欠陥密度の間に逆関数の関係がある。炭素ナノチューブは、蒸着温度が低くなるにつれて、壁に生じる欠陥の数が増えていくことを示している。原子スケールでは、このような欠陥によって炭素ナノチューブの壁が不連続になる。この場合、炭素ナノチューブが実質的に整列し、かつ炭素ナノチューブ間の間隔が比較的大きいので、極めて大きく有効なアクセス可能表面積が得られる。壁構造のこのよ

うな不連続性によって原子が乱雑になり、そのため、原子レベルの拡散が起こる有効表面が得られる。

【0073】

【表2】 図5、図6、図7、および図8に示すナノチューブの成長条件

C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub> /N <sub>2</sub> (sccm/sccm)	フィラメント電流 (アンペア、A)	プラズマ強度 (アンペア/電圧/ワット)	成長時間 (分)
(A): 図5Aおよび図5Bの場合:			
0/160/0	8.5	0.10/635/72	5
followed by 80/160/0	8.5	0.13/670/95	10
(B): 図6Aの場合:			
0/160/0	8.5	0.09/740/66	3
(C): 図6Bの場合:			
0/0/296	8.5	0.10/480/53	3
(D): 図7Aおよび図7Bの場合:			
80/160/0	8.5	0.20/700/150	25
(E): 図8Aの場合:			
40/160/0	7.2	0.13/650/90	14
(F): 図8Bの場合:			
0/160/0	8.0	0.10/480/52	20
その後 80/160/0	8.2	0.10/560/60	10

【0074】

### 実施例3

図6Cに示すように、スパッタリングされた平滑な表面を有する厚さが10nmから40nmのニッケル触媒層を含むガラス基板を実施例2と同様に準備した。アセチレンとアンモニアの体積比を1:2から1:4にすることを除いて実施例1と同様に、PE-HF-CVDにより約10分間にわたって炭素ナノチューブを成長させた。図10は、実質的に垂直方向に整列した炭素ナノチューブの広い領域にわたる成長を示している。炭素ナノチューブの長さは最大で50 $\mu$ mである。直径は、100nmから150nmの範囲と推定されている(図14参照)。

【0075】

#### 実施例4

図6Cに示すように、スパッタリングされた平滑な表面を有する厚さが10nmから40nmのニッケル触媒層を含む、P型ホウ素をドーパされた単結晶の $9.5\Omega\text{-cm}$  (100) シリコン基板を実施例2と同様に準備した。アセチレンとアンモニアの体積比を1:2から1:4にすることを除いて実施例1および実施例2と同様に、PE-HF-CVDによって炭素ナノチューブを成長させた。図11および図12は、5分間および2分間にわたって成長させた炭素ナノチューブを示している。図11を参照すると、実質的に垂直な炭素ナノチューブ整列が明確に示されている。成長を持続させる触媒として働くニッケル・キャップも各炭素ナノチューブの頂部に見られる。初期段階の炭素ナノチューブの成長が2分後に停止したため、この成長が図12に示されている。最も短いナノチューブは約 $0.1\mu\text{m}$ である。

【0076】

#### 実施例5

炭素ナノチューブを実施例3と同様に成長させた。その後、 $\text{HNO}_3$  溶液エッチングおよびArイオン・スパッタリングによって触媒金属キャップを除去した。図13および図14はそれぞれ、 $\text{HNO}_3$  溶液エッチングおよびArイオン・スパッタリングによってニッケル・キャップを除去した後のナノチューブのSEM画像を示している。 $\text{HNO}_3$  による溶液エッチングは約1分しかかからなかったが、ニッケル・キャップの除去は完全である。図13に示すように、エッチング後に炭素ナノチューブの端部は開放された。形態的には、 $\text{HNO}_3$  エッチングによる観察できる破損はなかった。図14では、すべてのナノチューブがArイオン・スパッタリングによって湾曲したが、ニッケル・キャップは完全に除去されたわけではない。これらの技法を使用して金属キャップまたは金属合金キャップを除去することができる。キャップを除去することによって、ナノチューブ・コアに様々な充填物（すなわち、水素、リチウム・イオン、ビスマス、テルル化鉛、三テルル化ビスマス、薬剤など）をナノチューブ・コアに添加することができる。その後、必要に応じて、炭素ナノチューブ上に金属を電気化学的に蒸着させることによって開放端を密閉することができる。

【0077】

### 実施例6

基板をCVDチャンバ内でプラズマ発生装置に対して様々な角度に配置したことを除いて、実施例3と同様に炭素ナノチューブを成長させた。炭素ナノチューブは、互いに実質的に整列して成長したが、この整列は基板表面形状には依存しなかった。図15および図16は、成長中に特定の角度に傾斜させられたサンプルの側面および頂部からとったSEM画像を示している。炭素ナノチューブの整列が基板表面に垂直ではなく、基板に対して斜めであることがわかる。この傾斜方向は、プラズマを発生する電界の方向に密に関係している。平面に存在するナノチューブを含め、整列した炭素ナノチューブを基板に対して任意の角度に成長させるためにこの技法を使用することができる。

【0078】

### 実施例7

電子ビーム・リソグラフィおよび金属蒸着によって、P型ホウ素をドーブされた $9.5\Omega\text{-cm}$  (100) シリコン基板上にニッケルの触媒層を蒸着させた。リソグラフィ向けに変換されたJEOL J6400 SEMを用いてパターン化された2% 950分子量のポリメチルメタクララートによって二層電子ビーム・レジスト (5% 100分子量のポリメチルメタクララート) をキャッピングした。レジストはメチルイソブチルケトンおよびイソプロピルアルコール (3:1) の溶液中で発生させた。その後、電子ビーム蒸着によって150Åのニッケルを蒸着させた。アセトン中でのレジスト/金属リフトオフの後に触媒層 (すなわち、大形の $\sim 0.25\text{mm}^2$  ニッケル・パッドまたは1つまたは複数のナノドット) が残った。

【0079】

体積比が1:4のアセチレンとアンモニアの混合物を流量200sccmで約5分間導入し、圧力1Torrから10Torrで成長を促したことを除いて実施例2のプロセスと同様に、PE-HF-CVDによって炭素ナノチューブを成長させた。

【0080】

図17Aから図17Bを参照すると、SEM顕微鏡写真の走査画像は、シリコン基板上の、ニッケル・パッドの縁部の領域で成長した炭素ナノチューブを示している。図17Aに示すように、前景にナノチューブの成長が見られないことは、ナノチュ

ープがニッケル触媒膜上で選択的に成長し、シリコン基板上では成長しないことを示している。図17Bは、ピンセットを使用して機械的に破壊された後のこれらのナノチューブを示している。意外なことに、チューブはそれに沿ったいくつかの場所で破壊され、ニッケルとシリコンとの間の界面では破壊されていない。これは、図5Aに示すように、ナノチューブがニッケルとガラスの界面でなめらかに破壊されたニッケル・オン・ガラス・ナノチューブ成長の場合とは異なる。

#### 【0081】

##### 実施例8

実施例7と同様に、電子ビーム・リソグラフィおよび金属蒸着により、P型ホウ素をドーピングされた $9.5\Omega\text{-cm}$  (100) シリコン基板上にニッケル触媒ナノドット・パターンを蒸着させた。成長温度を $300^{\circ}\text{C}$ から $666^{\circ}\text{C}$ にし、各ニッケル・ナノドット上で単一の自立炭素ナノチューブのみを成長させたことを除いて、実施例7のプロセスと同様に、PE-HF-CVDによって炭素ナノチューブを成長させた。その後、前述のSEM、TEM、XPSなどの技法によって炭素サンプルを調べた。

#### 【0082】

図18は、それぞれのニッケル触媒ナノドット上での単一多重壁炭素ナノチューブ・オベリスキの成長を示す一連のSEM顕微鏡写真である。触媒ナノドットは、 $\sim 100\text{nm}$ の触媒ナノドットのアレイとして示されている。サイトおよび間隔は厳密に調節されている。図18A、図18C、図18E、および図18Fはナノチューブの斜視図であり、図18Bおよび図18Dはナノチューブの平面図である。図18Aおよび図18Bは、いくつかの反復アレイ・パターン上でのナノチューブの選択的な成長を示している。ナノチューブは、リソグラフィによってパターン化された触媒ナノドットの間隔および周期性を正確に反映している。図18Cおよび図18Dは、より高い倍率を反映しており、ナノチューブが $2\mu\text{m}$  (アレイの左側部分) または $1\mu\text{m}$  (アレイの右側部分) の間隔を置いて配置された反復アレイ・パターンを示している。

#### 【0083】

図18E、図18F、および図19に示すナノチューブの鋭いテーパされた先端は、上記の条件の下でナノドット上で成長させた炭素ナノチューブに特有の先端である。注目すべきことに、このようなナノチューブは、触媒材料のキャップを有して

いない。図18Fでは、ナノドットは $5\mu\text{m}$ の間隔を置いて配置されている。高さが一様でない ( $0.1\mu\text{m}$ から $5\mu\text{m}$ ) ことが空間的な位置とは関係がないことは明らかである。むしろ、これは、基板上への触媒ナノチューブの電子ビーム・リソグラフィおよび電子ビーム蒸着が一様でないことによるものと考えられる。電子ビーム・リソグラフィを厳密に制御した場合、すべての炭素ナノチューブの高さは実質的に一様になるはずである。ナノチューブの長さはナノドットの成長時間および厚さに依存し、それに対してナノチューブの直径はナノドットの直径に依存する。高さは様々であるが、直径は $\sim 150\text{nm}$ で概ね一様であることがわかる。基板上でのナノドットの制御された配置を使用することによって、調節されたサイト密度を有する単一または複数の炭素ナノチューブを実現することができる。例えば、走査トンネル顕微鏡 (STM)、原子間力顕微鏡 (AFM) などのプローブ先端上での単一の炭素ナノチューブを直接成長させることができる。多重電子ビーム・リソグラフィを用いて複数の炭素ナノチューブの間隔を適切に画定することによって、パターン化能力は $10^4$ 倍から $10^6$ 倍向上する。

#### 【0084】

本発明を例示のために詳しく説明したが、このような詳細がこの目的のためのみのものであって、かつ当業者によって特許請求の範囲によって定義される本発明の趣旨および範囲から逸脱せずに本発明を変形され得ることを理解されたい。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1A～B】 多結晶Ni基板の広い領域で成長させた炭素ナノチューブの整列状態を示す走査画像である。

【図2】 表1(b)に列挙した条件の下で高いプラズマ強度で成長させた炭素ナノチューブを示す走査電子顕微鏡写真の走査画像である。

【図3】 図2に示す炭素ナノチューブに使用されるプラズマ強度よりも高いプラズマ強度を用いて合成されたより高い縦横比を有する炭素ナノチューブを示す走査画像である。

【図4】 Ni基板から直接Cu TEM格子にこすり落とされた炭素ナノチューブのクラスタを示す走査画像であり、インサートは、単一の多重壁炭素ナノチューブ構造の一部の断面画像を示す。

【図5A～B】 表2に列挙した成長条件の下で広い領域にわたって基板に実質的に垂直に整列した炭素ナノチューブを示す走査画像である。図5Bは、炭素ナノチューブの直径、長さ、真直度、および一様性を示す、剥離された縁部に沿った図5Aの拡大図である。

【図6A～C】 走査電子顕微鏡によるニッケル触媒層の表面形態を示す走査画像である。図6Aは、3分間の $\text{NH}_3$ プラズマ・エッチングの効果を示す。図6Bは、3分間の $\text{H}_2$ プラズマ・エッチングの効果を示す。図6Cは、スパッタリングされた平滑な触媒表面を示す。

【図7A～B】 表2に列挙した条件の下で成長させた炭素ナノチューブを示す走査画像である。図7Bは、炭素ナノチューブの直径および分布を示す、図7Aの拡大図である。

【図8】 図8Aは、表2に列挙した条件の下で、ニッケル・コーティングされた薄い(15nm)ガラス上で成長させたより薄い炭素ナノチューブを示す走査画像である。図8Bは、表2に列挙した条件の下で成長させた直径約20nmの炭素ナノチューブを示す走査画像である。

【図9A～B】 典型的な薄い炭素ナノチューブの内部構造および壁構造を示す走査画像である。図9Aは断面図であり、図9Bは平面図である。

【図10】 十分に整列した炭素ナノチューブがガラス上で広い領域にわたって成長したことを示す走査画像である。

【図11】 シリコン上の十分に整列した炭素ナノチューブを示す走査画像である。

【図12】 2分間だけシリコン上で成長させた非常に短い炭素ナノチューブを示す走査画像である。

【図13】 1分間にわたって $\text{HNO}_3$ によってエッチングされた開放端付き炭素ナノチューブを示す走査画像である。

【図14】 Arイオン・スパッタリングを受けた炭素ナノチューブを示す走査画像である。

【図15】 基板に対してある角度に成長させた十分に整列した炭素ナノチューブの側面図を示す走査画像である。

【図16】 図15の炭素ナノチューブの平面図を示す走査画像である。

【図17】 図17Aは、金属パッドの縁部にある成長した炭素ナノチューブを示す走査画像である。図17Bは、炭素ナノチューブが破壊された図17Aと同様な領域を示す走査画像である。

【図18A～F】 触媒ナノドットのパターン化アレイから成長させた炭素ナノチューブ・オベリスクの様々な視野角を示す一連の走査画像である。図18Aは、複数のパターン化アレイの斜視図である。図18Bは、倍率を小さくした、図18Aのパターン化アレイの平面図である。図18Cは、1つのパターン化アレイの斜視図である。図18Dは、1つのパターン化アレイの平面図である。図18Eは、図18Cのパターン化アレイの倍率を大きくした斜視図である。図18Fは、間隔を置いて配置された炭素ナノチューブ・オベリスクの斜視図である。

【図19】 炭素ナノチューブ・オベリスクの立体図を示す走査画像である。

【図20】 本発明の電界放出ディスプレイ装置の部分平面図である。

【図21】 本発明の走査電子顕微鏡用のプローブの斜視図である。

【図22】 本発明の走査電子顕微鏡の例を示す概略図である。

【図23】 本発明の電池の基本構成の例を示す概略図である。

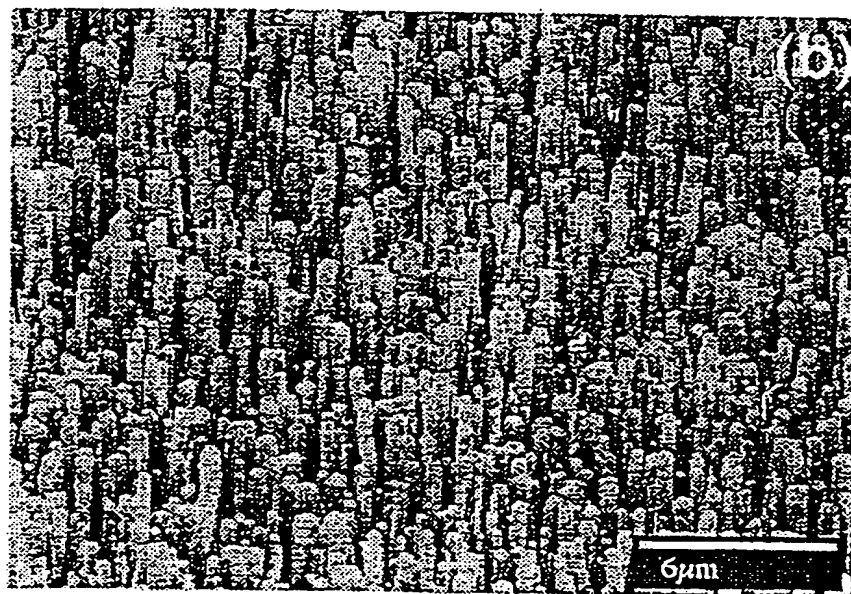
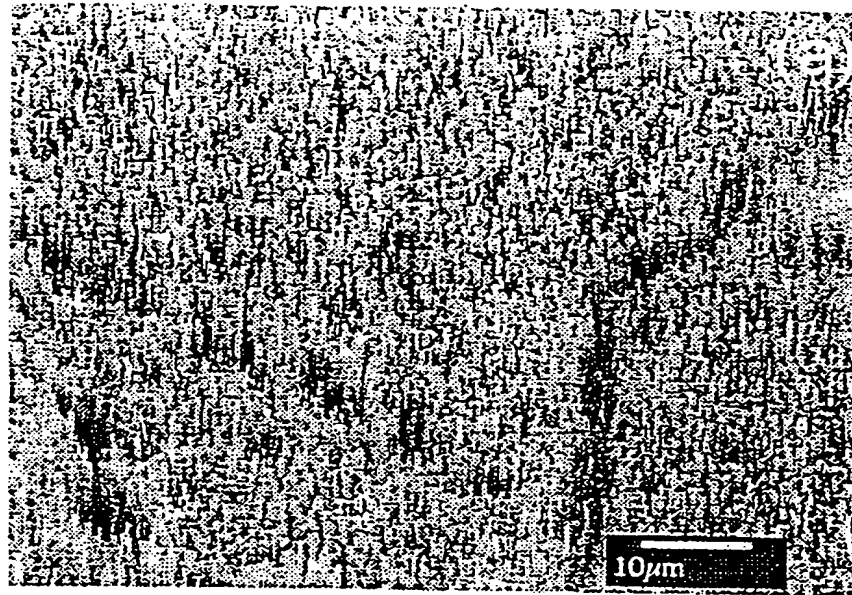
【図24】 本発明の燃料電池を示す概略図である。

【図25】 電磁干渉発生源と電子構成要素との間に配設された電磁干渉シールドを示す概略図である。

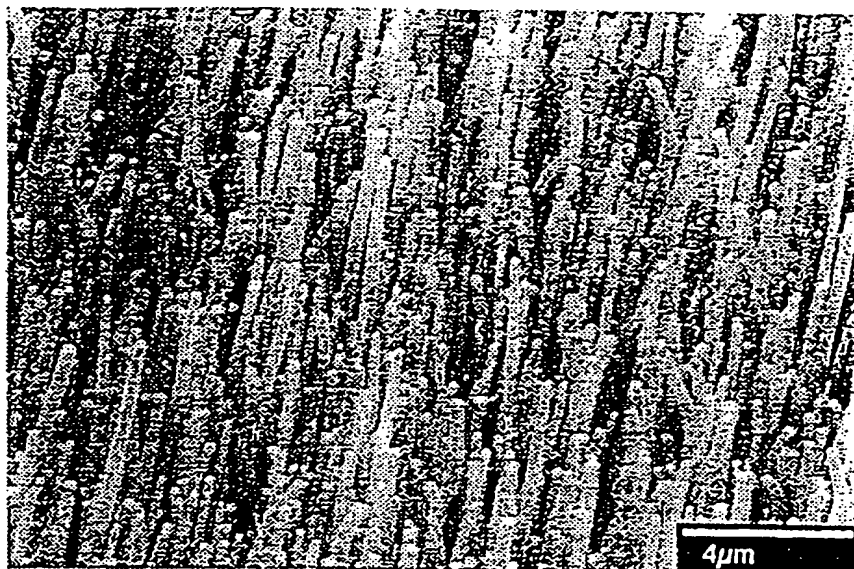
【図26】 本発明の超小形電極を示す概略図である。



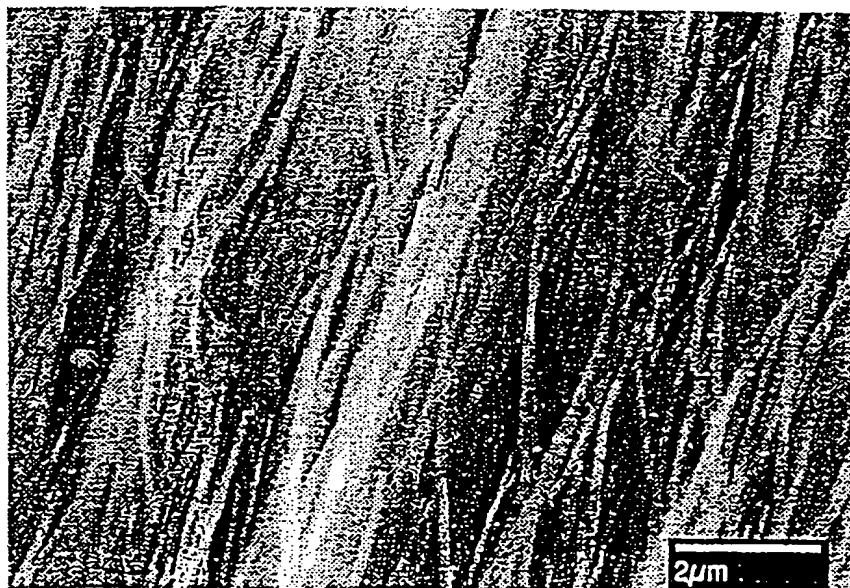
【図1】



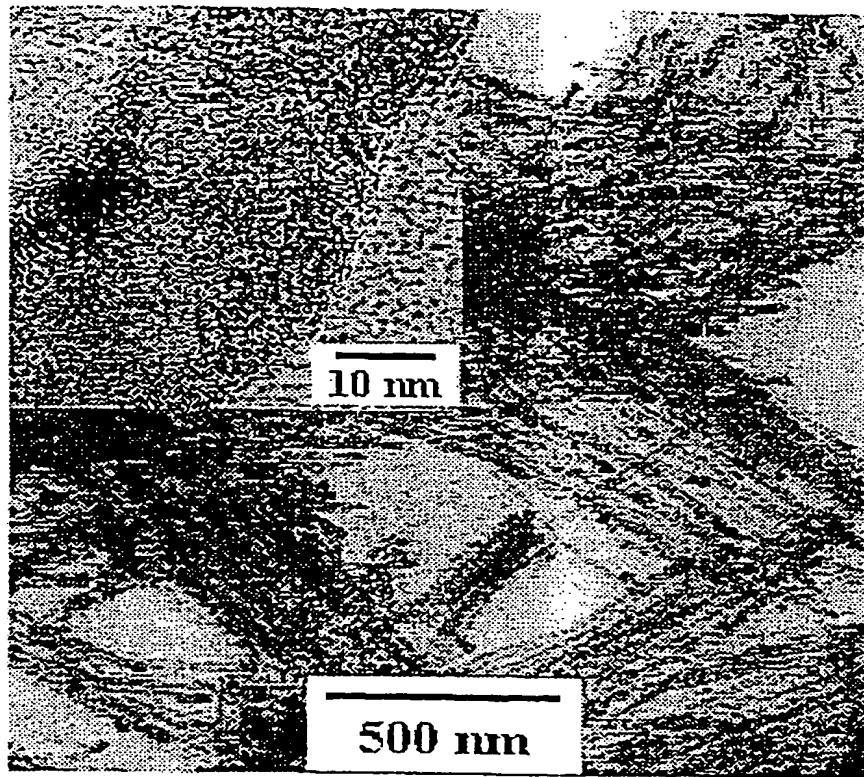
【図2】



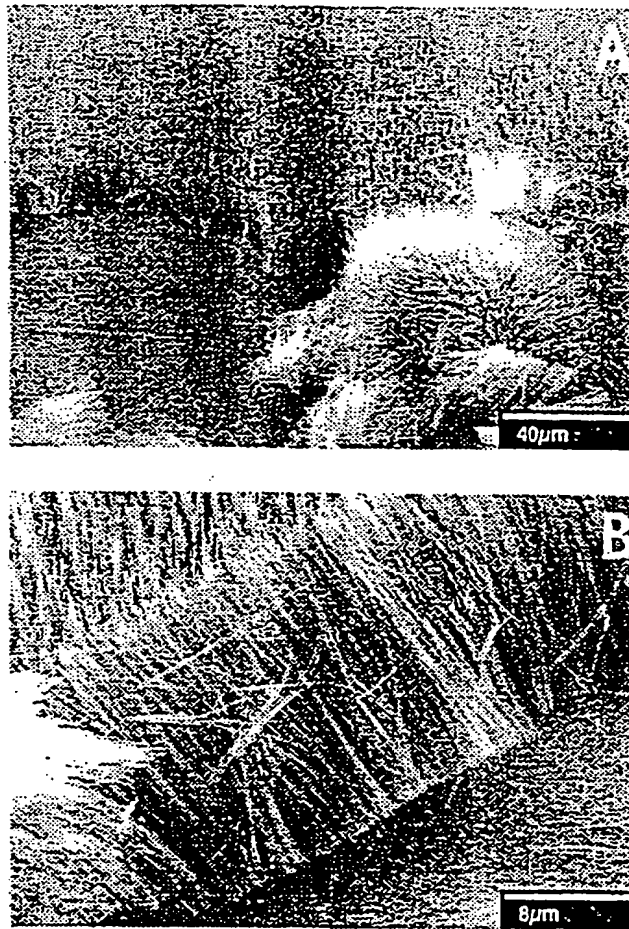
【図3】



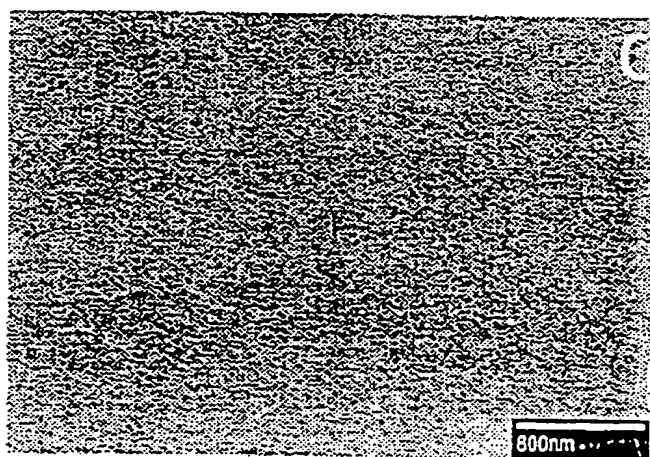
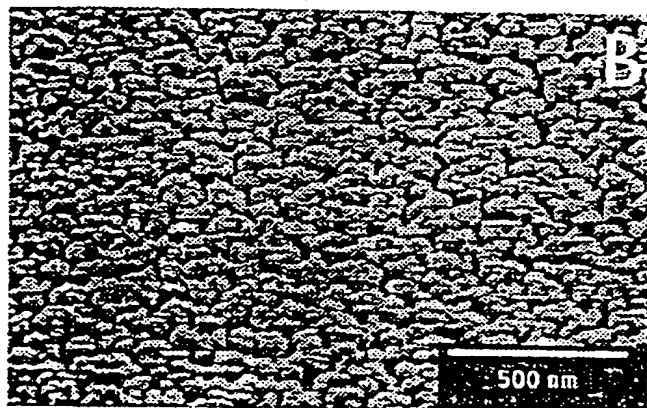
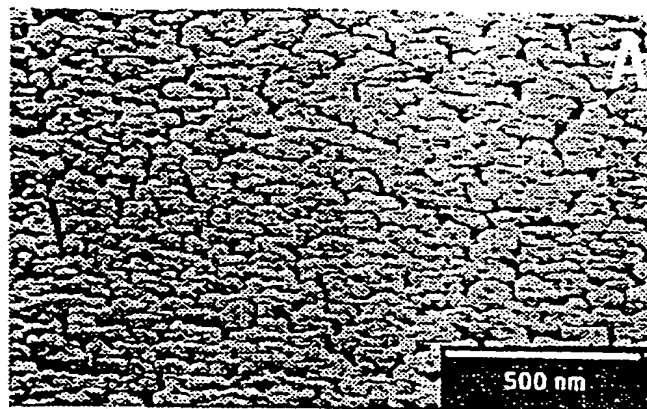
【図4】



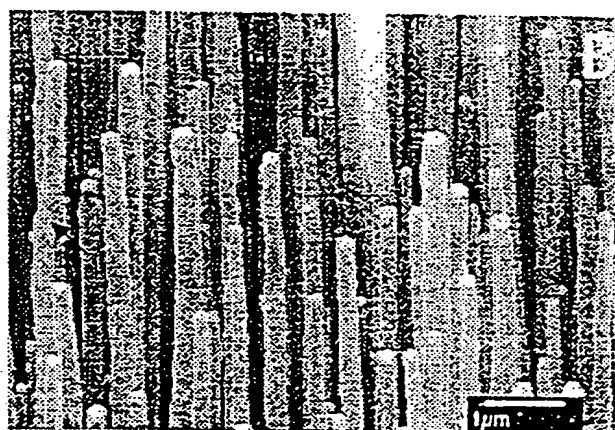
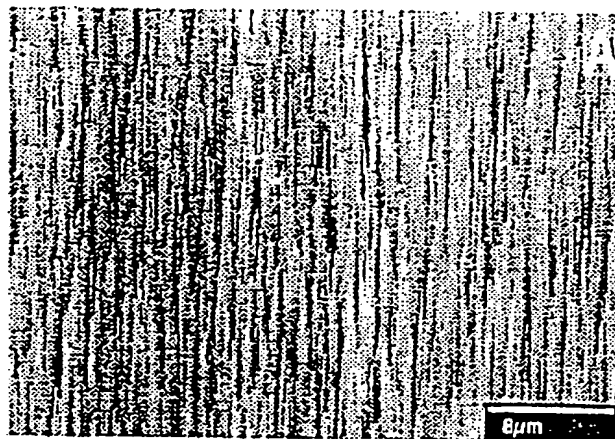
【図5】



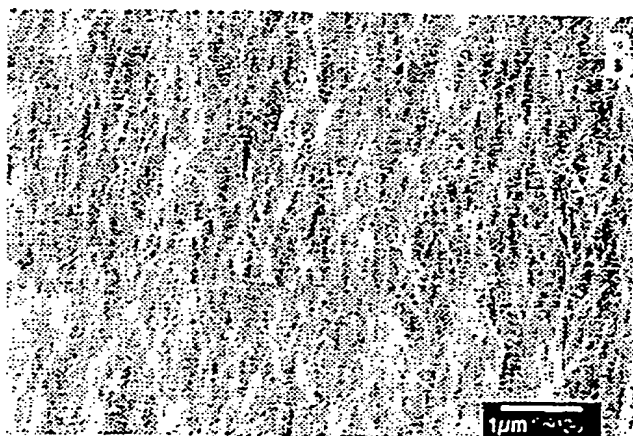
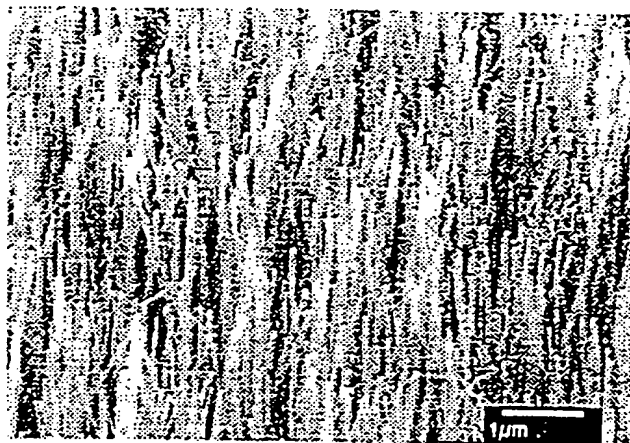
【図6】



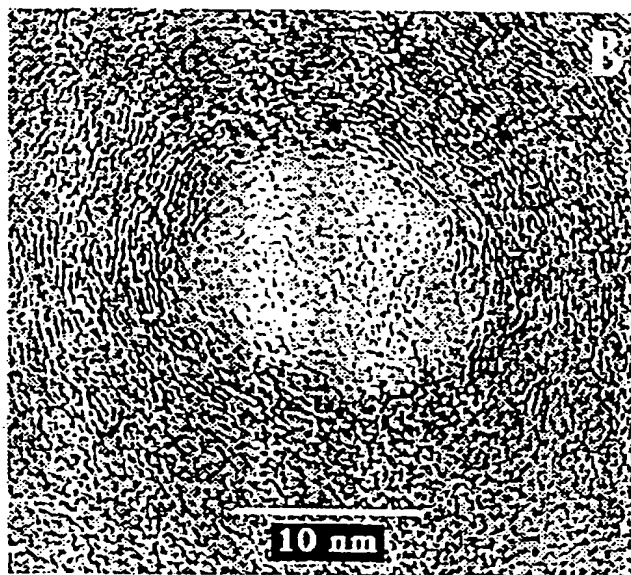
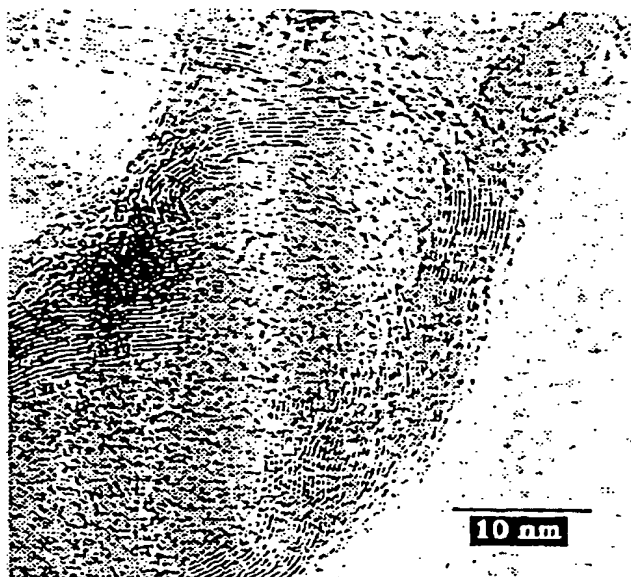
【図7】



【図8】

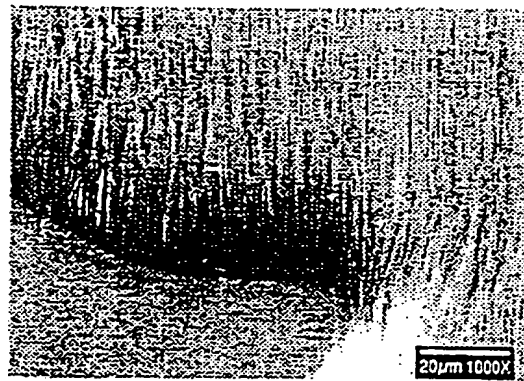


【図9】

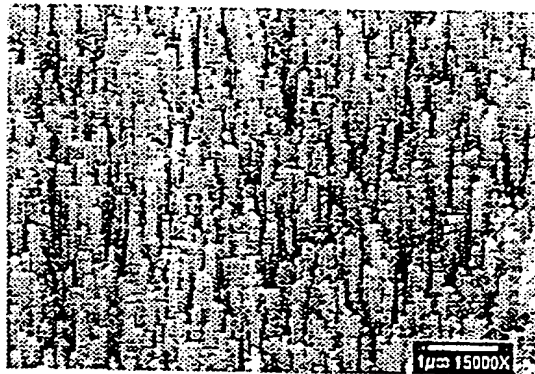




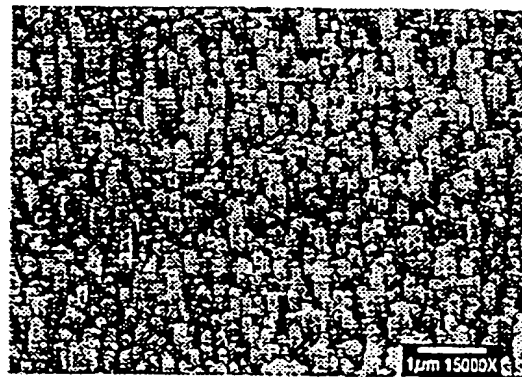
【図10】



【図11】



【図12】



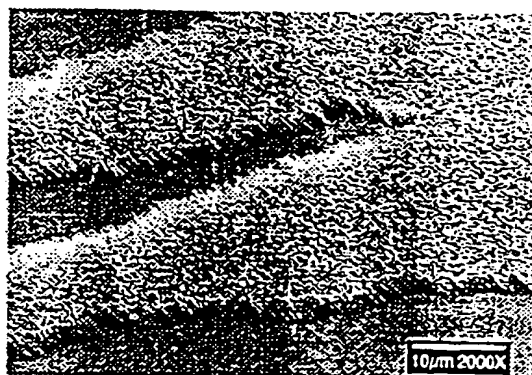
【図13】



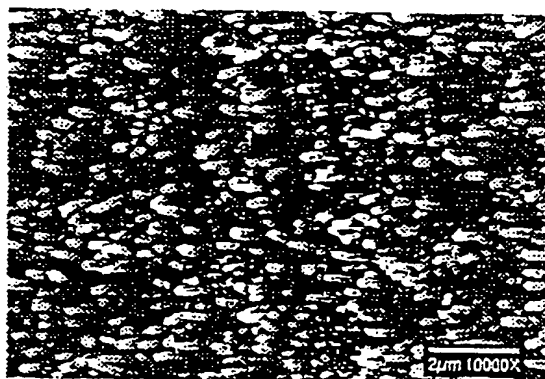
【図14】



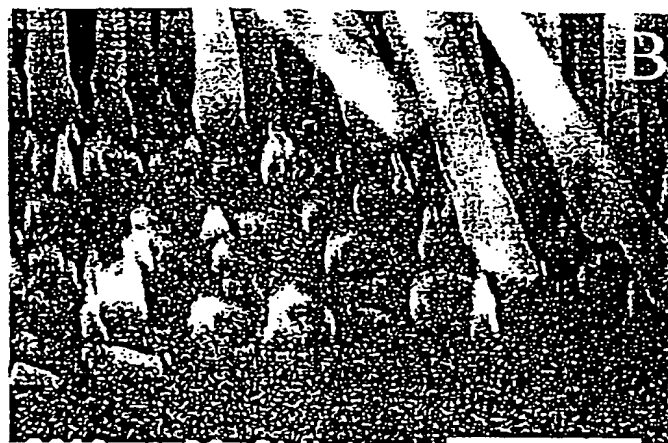
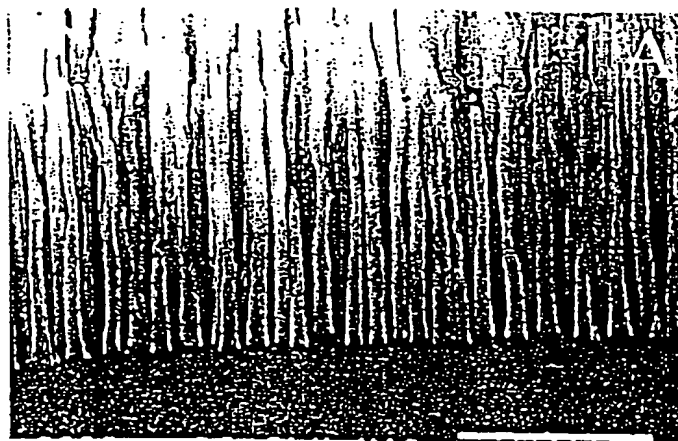
【図15】



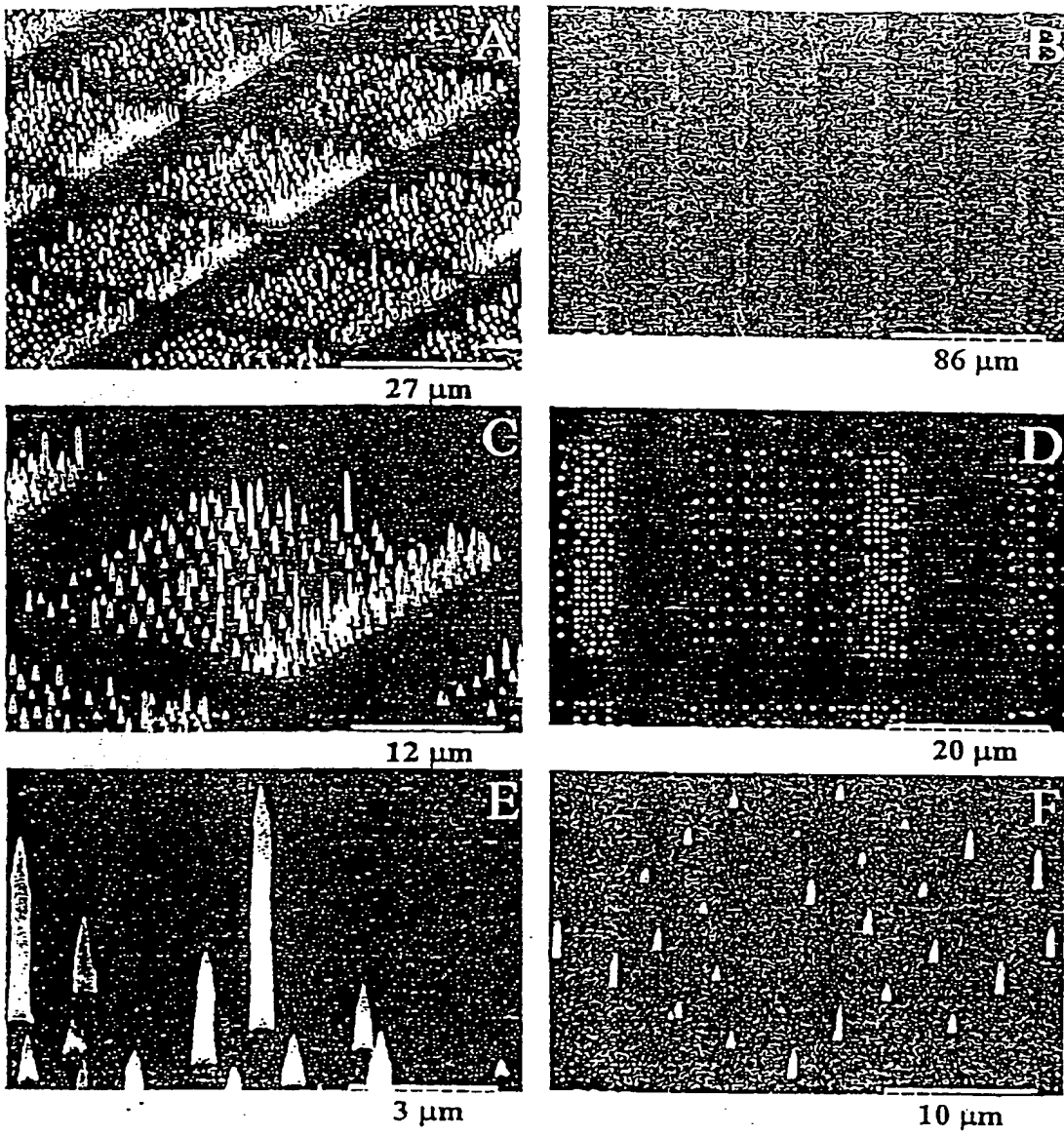
【図16】



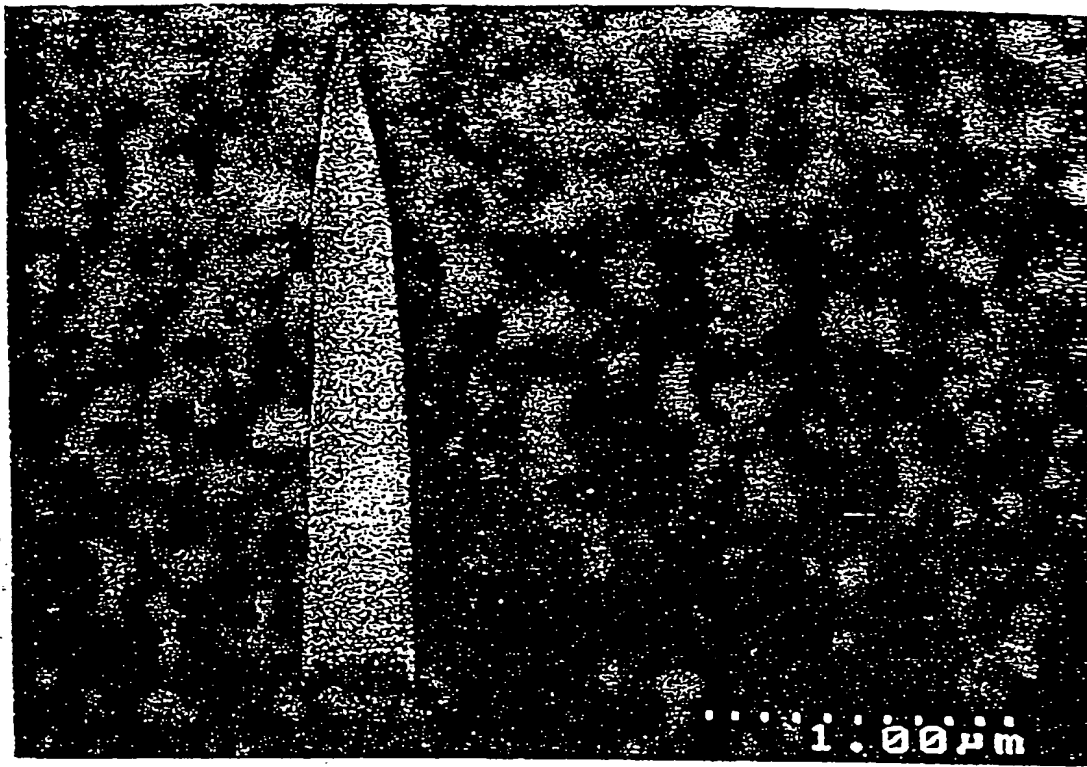
【図17】



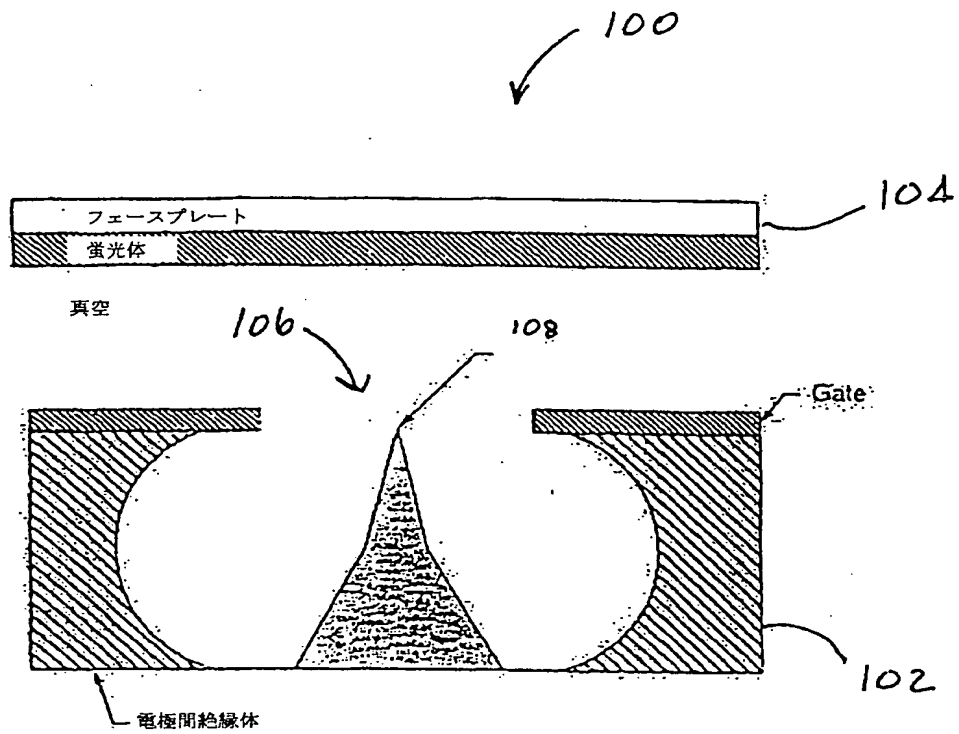
【図18】



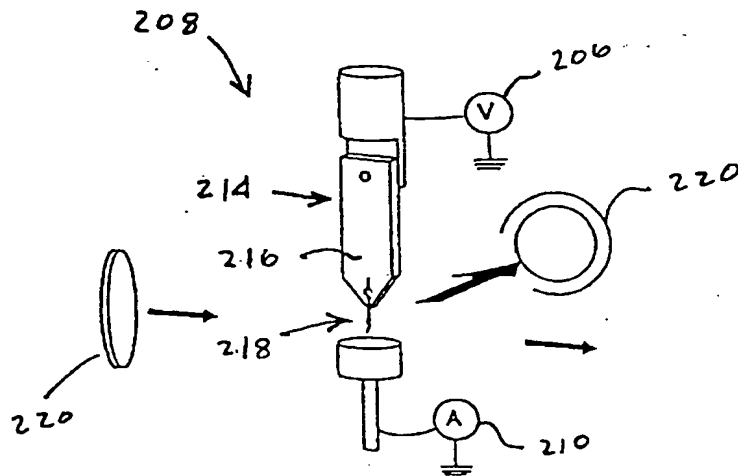
【図19】



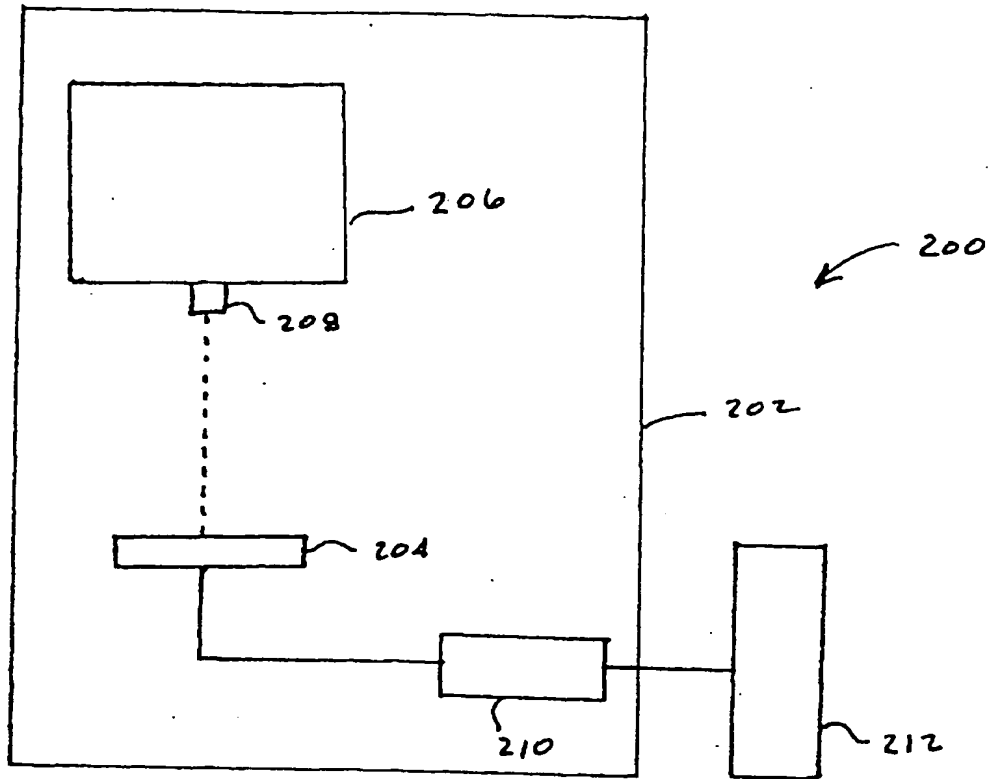
【図20】



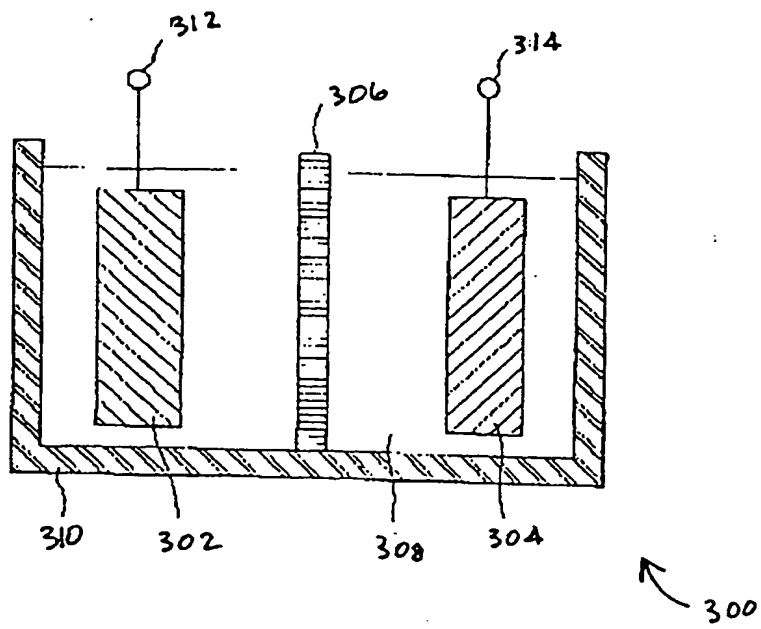
【図21】



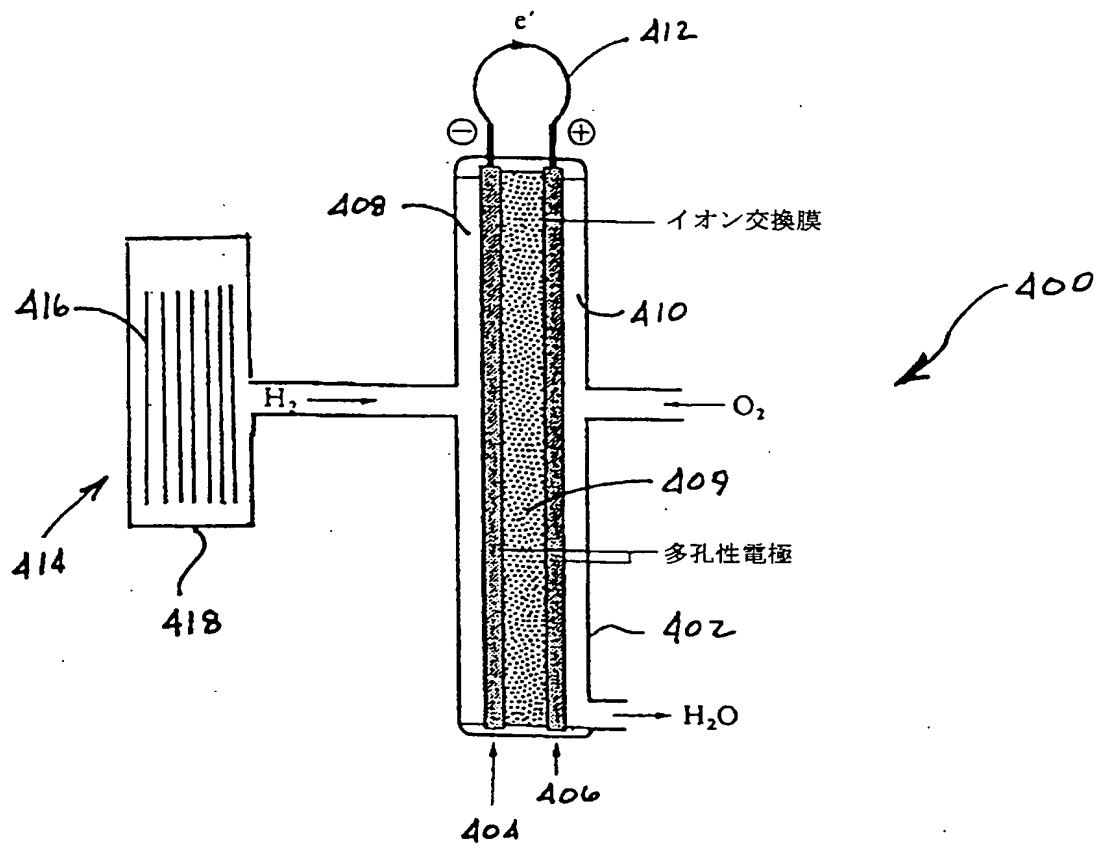
【図22】



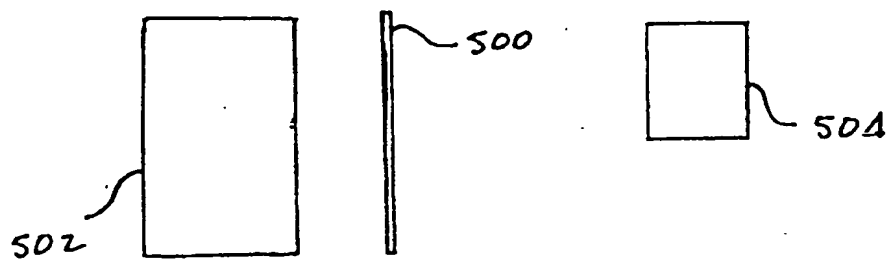
【図23】



【図24】

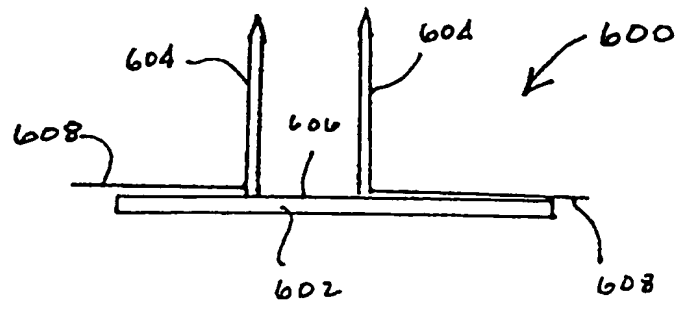


【図25】





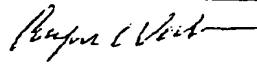
【図26】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US99/13648

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(6) : Please See Extra Sheet. US CL : Please See Extra Sheet. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 423/445B, 447.1, 447.2, 447.3, 460; 427/216, 249, 562, 580, 590; 164/46; 429/231.8 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) APS, WEST search terms: carbon nanotube, catalyst film, diameter, melting point		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5,346,683 A (GREEN et al.) 13 September 1994 (13-09-94), col. 2, lines 34-68, col. 3, lines 44-60	1-39
A	US 5,648,056 A (TANAKA) 15 July 1997 (15-07-97), col. 1, lines 58-67, col. 2, lines 1-28, col. 5, lines 13-62	1-30
A,E	US 5,916,642 A (CHANG) 29 June 1999 (29-06-99), col. 1, lines 58-67, col. 2, lines 1-20, col. 4, lines 13-50	6-77
A,P	US 5,780,101 A (NOLAN et al.) 14 July 1998 (14-07-98), col. 4, lines 20-67, col. 5, lines 1-27, col. 9, lines 1-47	40-77
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date but not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 AUGUST 1999		Date of mailing of the international search report 21 OCT 1999
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer: Angela J. Martin  Telephone No. (703) 308-0661

Form PCT/ISA/210 (second sheet)(July 1992)\*

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US99/13648

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5,726,524 A (DEBE) 10 March 1998 (10-03-98), col. 2, lines 39-67, col. 2, lines 5-65, col. 7, lines 13-67	1-67
A	JP 407061803 A (NEC CORP) 07 March 1995 (07-03-95), abstract.	1-12
A	WO 009609246 A1 (ISIS INNOVATION) 28 March 1996 (28-03-96), abstract.	12-69
A	WO 009510481 A1 (DU PONT) 20 April 1995 (20-04-95), abstract.	55-65
A,P	JP 410265208 A (FINE CERAMICS CENTER) 06 October 1998 (06-10-98), abstract.	1-39

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US99/13648

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Please See Extra Sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest



The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.



No protest accompanied the payment of additional search fees.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US99/13648

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:  
IPC (6):

C01B 31/00, 31/02; D01F 9/12, 9/127; C23C 16/00, 16/26, 16/30; H01J 1/30; H01M 4/02

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:  
US CL :

423/445B, 447.1, 447.2, 447.3, 460; 427/216, 249, 562, 580, 590; 164/46; 429/231.8

BOX II. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION WAS LACKING  
This ISA found multiple inventions as follows:

This application contains claims directed to more than one species of the generic invention. These species are deemed to lack Unity of Invention because they are not so linked as to form a single inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for more than one species to be searched, the appropriate additional search fees must be paid. The species are as follows:

A. drawn to a first product comprising a substrate having carbon nanotubes at a density of more than  $10^4$  nanotubes/mm<sup>2</sup>.

B. drawn to a second product comprising a substrate having carbon nanotubes at a density of less than  $10^2$  nanotubes/cm<sup>2</sup>.

The claims are deemed to correspond to the species listed above in the following manner:

Specie A: 1-20, 78-86

Specie B: 21-37, 78-86

The following claims are generic: 38, 39, 40-77

The species listed above do not relate to a single inventive concept under PCT Rule 13.1 because, under PCT Rule 13.2, the species lack the same or corresponding special technical features for the following reasons: The first and second products do not share the same structure, greater than  $10^4$  carbon nanotubes/mm<sup>2</sup> for the first product formed at a different plasma intensity from the second product having no more than  $10^2$  nanotubes/mm<sup>2</sup>.

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)	
H 0 1 J	31/12	H 0 1 J	37/073	5 H 0 2 6
	37/073	H 0 1 M	8/06	R 5 H 0 2 7
H 0 1 M	8/06		8/10	
	8/10	H 0 1 J	1/30	F

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CA, JP, KR, MX

(72)発明者 レン ジフエン  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 イースト アマースト ハニーサクル ウェイ 56

(72)発明者 ファン ジョンビン  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 チーク トワガ ケンビル ロード 114

(72)発明者 ワン ジュー エイチ  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 アマースト ルブルン ロード 477

(72)発明者 ワン デジ  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ウィリアムズビル ミラーズポート ハイウェイ # 6 1355

F ターム(参考) 4G046 CA02 CB03 CB09 CC06  
4K030 AA09 AA13 AA18 BA27 CA04  
CA06 CA12 FA01 JA09 JA10  
5C030 CC02  
5C031 DD17  
5C036 EF01 EF06 EF09 EG02 EG12  
EH11  
5H026 AA06 BB00 BB04  
5H027 BA13